JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN
DER
CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

O. WALLACH, R. WILLSTÄTTER,
H. WIELAND UND A. WINDAUS

BAND **468.**

1 9 2 9

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H., BERLIN
Printed in Germany

Digitized by Google

Alle Rechte, insbesondere das
der Übersetzung, vorbehalten.

Copyright by Verlag Chemie,
G. m. b. H., Berlin 1929.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Digitized by Google

Inhalt des 468. Bandes.

Seite

H. Staudinger und H. F. Bondy, Über Isopren und Kautschuk. 14. Mitteilung. Über den Abbau von Kautschuk und Guttapercha 1

H. Fischer und R. Bäumler, Synthese des Octa-äthylporphins 58

H. Fischer und K. Zeile, Synthese des Hämatoporphyrins, Protoporphyrins und Hämins 98

L. Zechmeister und P. Rom, Über die Anwendung von Magnesium und Methylalkohol als Reduktionsmittel 117

L. Ruzicka und A. G. van Veen, Höhere Terpenverbindungen. XXXV. Über die Konstitution des Bisabolens 133

L. Ruzicka und A. G. van Veen, Höhere Terpenverbindungen. XXXVI. Über die Konstitution des Zingiberens 143

K. Fries, H. Koch und H. Stukenbrock, Zur Kenntnis des Thianthrens. (III. Mitteilung) 162

Jakob Meisenheimer, Otto Beißwenger, Hans Otto Kauffmann, Udo v. Kummer und Jakob Link, Über die Oxime der drei Methyl-benzile. (9. Mitteilung zur Kenntnis der Oxime und der Beckmannschen Umlagerung) . . 202

Julius v. Braun und Gottfried Manz, Die relative Bildungsleichtigkeit von fünf-, sechs- und siebengliedrigen Kohlenstoffringen 258

Julius v. Braun, Gottfried Manz und Ernst Reinsch, Substituierbarkeit aromatisch gebundener Wasserstoffatome 277

Sachregister 304

Autorenregister 309

Digitized by Google

Alphabetisches Autorenregister.

Bäumler, R., siehe H. Fischer.
Beißwenger, O., siehe J. Meisenheimer.
Bondy, H. F., siehe H. Staudinger.
Braun, J. v., und G. Manz 258.
Braun, J. v., G. Manz und E. Reinsch 277.
Fischer, H., und R. Bäumler 58.
Fischer, H., und K. Zeile 98.
Fries, K., H. Koch und H. Stukenbrock 162.
Kauffmann, H. O., siehe J. Meisenheimer.
Koch, H., siehe K. Fries.
Kummer, U. v., siehe J. Meisenheimer.
Link, J., siehe J. Meisenheimer.
Manz, G., siehe J. v. Braun.
Meisenheimer, J., O. Beißwenger, H. O. Kauffmann, U. v. Kummer und J. Link 202.
Reinsch, E., siehe J. v. Braun.
Rom, P., siehe L. Zechmeister.
Ruzicka, L., und A. G. van Veen 133, 143.
Staudinger, H., und H. F. Bondy 1.
Stukenbrock, H., siehe K. Fries.
Veen, A. G. van, siehe L. Ruzicka.
Zechmeister, L., und P. Rom 117.
Zeile, K., siehe H. Fischer.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE

468. Band

Über Isopren und Kautschuk.

14. Mitteilung.[1])

Über den Abbau von Kautschuk und Guttapercha;

von *H. Staudinger* und *H. F. Bondy.*[2])

[Mitteilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium Freiburg i. Br.]

(Eingelaufen am 3. Dezember 1928.)

I. Einleitung.

Nach früheren Mitteilungen[3]) werden die physikalischen Eigenschaften des Kautschuks wie auch seine chemischen Umsetzungen durch die Annahme verständlich, er bestehe aus einem *Gemisch gleichartig gebauter hochmolekularer Kohlenwasserstoffe, die sich durch den Polymerisationsgrad unterscheiden, also aus einem Gemisch polymerhomologer Polyprene.* Da man eine ähnliche Annahme auch für die Guttapercha machen muß, sind die auffallenden Unterschiede dieser beiden Kohlenwasserstoffe vielleicht durch Unterschiede in der Durchschnitts-Molekülgröße bedingt.

Über die Molekülgröße dieser Stoffe liegen die verschiedenartigsten Auffassungen vor. Um über die Durch-

[1]) 13. Mitteilung B. 61, 2575. 12. Mitteilung. Kautschuk 1927, S. 64. 11. Mitteilung. Kautschuk 1925, Heft 1 und 2.

Diese Arbeit ist im Winter 1927 abgeschlossen; über die wesentlichen Ergebnisse ist auf der Versammlung Südwestdeutscher Chemiker in Darmstadt, April 1928, berichtet.

[2]) Dissertation, Freiburg i. Br. 1928.

[3]) Vgl. vor allem die zusammenfassenden Arbeiten Kautschuk 1925 und 1927.

Digitized by Google

schnittsgröße ein Urteil zu gewinnen, könnte man ähnlich wie bei den Polystyrolen vorgehen[1]), also Isopren bei verschiedener Temperatur oder mit verschiedenen Katalysatoren zu hemikolloiden Polyprenen polymerisieren, relativ niedermolekularen Produkte, deren Molekulargewicht man bestimmen könnte. Durch einen Vergleich dieser hemikolloiden Produkte mit dem eukolloiden Kautschuk[2]) ließe sich eventuell eine Vorstellung über dessen Molekülgröße erhalten. Aber dieser Weg ist hier nicht so leicht gangbar wie bei den Polystyrolen, denn die Polymerisation des Isoprens verläuft nicht so glatt; z. B. mit Katalysatoren wie mit Zinntetrachlorid entstehen nicht hemikolloide Kautschuke, sondern Cyclokautschuke.[3])

Man kann weiter Kautschuk und Guttapercha in der Hitze abbauen, um aus der Größe der Spaltstücke auf die Mindestgröße der ursprünglichen Moleküle zu schließen, ein Weg, der beim eukolloiden Polystyrol beschritten wurde[4]) und der weiter Einblick in die Konstitution der Polyoxymethylene gewährte.[5])

Erhitzt man Kautschuk und Guttapercha auf 300 bis 350°, so erfolgt bekanntlich ein sehr tiefgreifender Abbau unter Bildung von Isopren, Dipenten und relativ niedermolekularen Polyprenen. Das höchstmolekulare Spaltstück, das dabei durch Destillation zu isolieren war, ist nach einer Untersuchung von I. Fritschi[6]) $(C_5H_8)_6$. Noch höhermolekulare Produkte sind nicht mehr unzersetzt flüchtig. Außerdem tritt bei 300°, wie von E. Geiger[7]) nachgewiesen wurde, Cyclisierung ein. Der Cyclokautschuk ist beständiger als der Kautschuk und zerfällt erst bei über 350° in niedermolekulare flüchtige Produkte. Bei der ge-

---

[1]) Vgl. Dissertation M. Brunner und S. Wehrli. Zürich 1926. Ferner die Zusammenstellung Ber. 59, 3031 (1926).

[2]) Betr. der Nomenklatur vgl. Ber. 59, 3031 (1926).

[3]) Nach Versuchen von Dr. H. Joseph.

[4]) Darüber wird später berichtet.

[5]) Vgl. H. Staudinger u. M. Lüthy, Helvetica 8, 41 (1925).

[6]) H. Staudinger u. I. Fritschi, Helvetica 5, 785 (1922).

[7]) H. Staudinger u. E. Geiger, Helvetica 9, 545 (1926).

Digitized by Google

wöhnlichen verkrakenden Destillation des Kautschuks besteht das Destillat also aus einem Gemisch von Spaltstücken des Kautschuks und Cyclokautschuks.

Wenn man größere Spaltstücke erhalten will, muß man den Abbau des Kautschuks und der Guttapercha bei tieferer Temperatur, zwischen 80—250° vornehmen, und zwar am besten in Lösung.

Es ist schon mehrfach angenommen worden[1]), daß beim Erhitzen von Kautschuklösung auf höhere Temperatur ein Abbau eintritt, da man dabei eine starke Abnahme der Viscosität beobachtet. Man faßte diesen Vorgang als einen Abbau von Kolloidteilchen, als eine Desaggregation[2]) auf. Wir nehmen einen Zerfall großer Moleküle in kleinere an und vergleichen diesen Abbau mit dem Verkraken höhermolekularer Paraffinkohlenwasserstoffe.

Man sollte erwarten, daß um so kleinere Bruchstücke entstehen, je höher die Lösung erhitzt wird, also je höher die Verkrakungstemperatur ist, und dies ist in der Tat der Fall. Man kommt so zu Spaltstücken, deren Molekulargewicht zu bestimmen ist, und kann so ein Urteil über die Mindestgröße des Molekulargewichts von Kautschuk und Guttapercha gewinnen.

Auf die Größe des Abbaues kann man aus den Viscositätsänderungen der Lösungen beim Erhitzen schließen; denn es wurde in zahlreichen Arbeiten, z. B. bei den polymerhomologen Polystyrolen, gezeigt[3]), daß polymere Stoffe mit kleinerem Durchschnitts-Molekulargewicht[4]) weniger viscose Lösungen geben, als solche mit größerem, wenn man die gleiche Menge des Grundmoleküls in einer bestimmten Menge Lösungsmittel löst.[5])

---

[1]) Vgl. z. B. C. Harries, Untersuchungen über natürliche und künstliche Kautschukarten, S. 7.

[2]) Vgl. R. Pummerer, H. Nielsen u. W. Gündel, B. 60, 2167 (1927).

[3]) Vgl. H. Staudinger, B. 59, 3019 (1926).

[4]) Solche Rückschlüsse sind nur bei Gliedern einer polymerhomologen Reihe möglich.

[5]) Wenn im folgenden von molaren bzw. normalen Kautschuk-

Digitized by Google

Diese Viscositätsänderungen von Kautschuklösung beim Erhitzen stellen deshalb nicht eine Desaggregation von Kolloidteilchen dar, weil der Vorgang irreversibel ist. Ferner entstehen dabei neue Stoffe bzw. Stoffgemische mit neuen charakteristischen Eigenschaften. Es nimmt zwar auch die Viscosität einer Seifenlösung beim Erhitzen ab. Hier handelt es sich aber um Desaggregation von Kolloidteilchen, denn beim Abkühlen stellt sich die ursprüngliche Viscosität wieder her und eine stoffliche Veränderung der Seife findet dabei nicht statt.

II. Abbau von Kautschuk und Guttapercha in Lösungsmitteln.

Um einen genauen Einblick in den Abbau von Kautschuk und Guttapercha bei tieferer Temperatur zu erhalten, wurde so verfahren, daß unter Durchleiten von Kohlendioxyd, um Autoxydation zu verhindern, eine 1-proc. Lösung von nach Pummerer[1]) gereinigtem Kautschuk, ferner von reiner Guttapercha in Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin zum Kochen erhitzt wurde, und zwar so lange, bis eine Abnahme der Viscosität nicht mehr beobachtet wurde. Dazu waren in der Regel 20—25 Tage notwendig.

Dabei wurde angenommen, daß die Art des Lösungsmittels keinen Einfluß auf den Abbau des Kautschuks bzw. der Guttapercha ausübt. Die relative Viscosität η einer Kautschuklösung bzw. einer Guttaperchalösung ist in den verschiedenen Lösungsmitteln die gleiche, trotz der starken Unterschiede in der absoluten Viscosität dieser Lösungsmittel. Daraus kann man schließen, daß die Teilchengröße des Kautschuks in den verschiedenen Lösungsmitteln bei gleicher Temperatur die gleiche ist. Nach unserer Annahme sind *Makromoleküle der gleichen Größenordnung* in den verschiedenen Lösungsmitteln gelöst.[2]) [3])

---

lösungen usw. gesprochen wird, so ist damit eine Lösung von 1 Grundmolekül, also 1 Mol. Isopren in 1 Liter bezeichnet.

[1]) Vgl. R. Pummerer u. H. Miedel, B. 60, 2148 (1927).

[2]) In Menthol ist nach den bisherigen Beobachtungen die relative Viscosität einer Kautschuklösung geringer; wir nehmen an, daß

Digitized by Google

Tabelle I.

	η bei Rohkautschuk	η bei Reinkautschuk	η bei Guttapercha
Tetralin (206,5°)	etwa 100	7,54	2,93
Xylol (142°)	„ 100	7,53	2,82
Toluol (110°)	„ 100	7,62	2,8
Benzol (80°)	„ 100	7,71	2,8

Nach beendetem Erhitzen wurden die Verkrakungsprodukte von Kautschuk und Guttapercha isoliert. Es wurden deren Molekulargewichte und Viscosität in Benzol bestimmt, um festzustellen, wie große Spaltstücke bei verschiedenen Temperaturen entstehen.

Den Abbau des Kautschuks und der Guttapercha kann man sich dabei so vorstellen, daß ihre Polyprenkette in folgender Weise in kleine Bruchstücke zerfällt:

$$\cdots\cdots -CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2- \;\vdots\; -CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2-\cdots\cdots$$

$$(C_6H_5)_2C=CH-C(C_6H_5)_2- \;\vdots\; -C(C_6H_5)_2-CH=C(C_6H_5)_2\ ^{1})$$

$$(C_6H_5)_3.C- \;\vdots\; -C(C_6H_5)_3.$$

Wie schon vielfach auseinandergesetzt, wird die Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen durch die Nachbarschaft von Doppelbindungen gelockert.[2]) Hierher gehört die Bildung des Triphenylmethyls aus dem Hexaphenyläthan und die der Tetraarylallylderivate. So kann sich auch der leichtere Zerfall der Kohlenstoffkette des Kautschuks im Vergleich zum Hydrokautschuk erklären. Wie sich nach der Spaltung die ungesättigten Endvalenzen der Spaltstücke absättigen, ob durch Ringbildung oder durch

---

die großen Moleküle hier weniger solvatisiert sind, als in den Lösungen der Kohlenwasserstoffe.

[2]) Untersuchungen über die Viscosität von Kautschuklösungen sind schon mehrfach vorgenommen, vgl. z. B. Kirchhoff, Kolloidzeitschr. 15, 30 (1914). Darauf wird an anderer Stelle eingegangen.

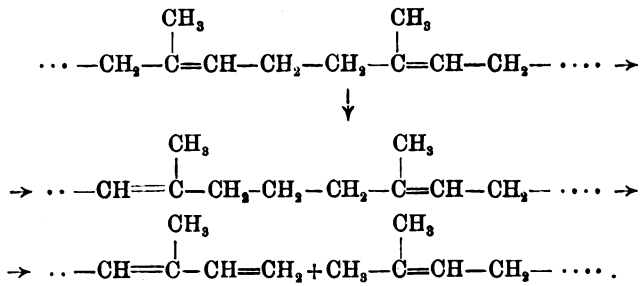
[1]) K. Ziegler, A. 434, 34 (1923).

[2]) H. Staudinger u. E. Geiger, Helvetica 9, 549 (1926).

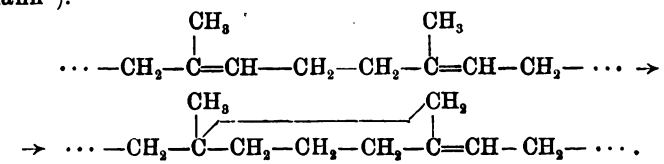
Digitized by Google

Verschiebung von Doppelbindungen, läßt sich vorläufig nicht entscheiden.

In Betracht kommt weiter nach Umlagerung der Doppelbindungen eine Spaltung unter Wasserstoffwanderung.



Bei höherer Temperatur tritt außer der Spaltung von Kautschuk und Guttapercha in niedermolekulare Polyprene auch eine Cyclisierung ein, die bei 300° sehr stark hervortritt und die durch folgende Formel wiedergegeben werden kann [1]):



Allerdings bildet sich nicht ein Monocyclokautschuk, der auf 2 Moleküle Isopren eine Doppelbindung enthalten sollte, sondern es entstehen Polycyclokautschuke, die weniger Doppelbindungen enthalten. Die Stärke der Cyclisierung kann durch Titration der noch verbliebenen Doppelbindungen mit Brom oder Chlorjod nicht genau bestimmt werden, da bei diesen Cyclisierungsprodukten nicht nur Brom addiert, sondern auch sehr stark substituiert wird. Die quantitative Bestimmung des substituierten neben dem addierten Brom führt zu keinen klaren Resultaten, weil außerdem noch Bromwasserstoff unter Cyclisierung abgespalten wird. Aus den vorhandenen Untersuchungen

[1]) Vgl. H. Staudinger u. R. Rheiner, Helvetica 7, 25 (1923). Dort wurde der Zerfall des Kautschuks mit der Entpolymerisation des Dicyclopentadiens verglichen.

Digitized by Google

kann man aber sehen, daß man die Cyclisierung von Polyprenen gerade dadurch erkennen kann, daß bei der Einwirkung von Brom sehr starke Bromwasserstoffentwicklung erfolgt.

Nach der Cyclisierung verschwindet der auflockernde Einfluß der Doppelbindungen; deshalb sind die Cyclokautschuke wie die Hydrokautschuke bei höherer Temperatur beständiger als Kautschuk. Polyprene von einem bestimmten Durchschnitts-Molekulargewicht werden deshalb weniger leicht gespalten, verkrakt, als uncyclisierte Polyprene vom gleichen Durchschnitts-Molekulargewicht.

Wenn man diese Gesichtspunkte berücksichtigt, werden die Beobachtungen beim Erhitzen von Kautschuk- und Guttaperchalösungen verständlich.

Tab. II gibt die Änderung der Viscosität der Kautschuk- bzw. Guttaperchalösung beim Erhitzen auf verschiedene Temperaturen an, und zwar werden die Ausflußzeiten t_1 vor dem Erhitzen und t_2 nach dem Erhitzen der 1-proc. Lösungen in einem Ostwaldschen Viscosimeter angeführt. Der Quotient aus der relativen Viscosität der ursprünglichen Lösung η_1 durch die relative Viscosität nach dem Er-

Tabelle II.

Lösungsmittel Reaktionstemperatur	Stoffe	t_1 in Sek.	Erhitzungsdauer in Stunden	t_2 in Sek.	$\frac{t_1}{t_2} = \frac{\eta_1}{\eta_2}$
Tetralin 207° $t_L = 125$ sec	ung. K.	12420	348	151	82,8
	ger. K.	945	192	152	6,21
	ger. G.	366	504	158	2,32
Xylol 142° $t_L = 43$ sec	ung. K.	4332	348	132	32,6
	ger. K.	324	216	53,9	6,01
	ger. G.	121	300	50,7	2,39
Toluol 110° $t_L = 40$ sec	ung. K.	4013	288	605	6,6
	ger. K.	304	192	108	2,81
	ger. G.	112	144	112	1
Benzol 80° $t = 42$ sec	ung. K.	4200	144	915	4,6
	ger. K.	324	264	164	1,98
	ger. G.	119	144	119	1

Digitized by Google

hitzen η_2 ist charakteristisch für die Größe des Abbaues. Dabei ist $\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1}{t_2}$, da die spezifischen Gewichte außer acht gelassen werden können. Er ändert sich am meisten beim Rohkautschuk, weniger beim Reinkautschuk.

Auffallend ist, daß eine Guttaperchalösung beim Erhitzen auf 80° bzw. 110° keine Änderung der Viscosität erleidet, daß also hier kein Abbau erfolgt. Diese Quotienten sind in Tab. III für die verschiedenen Stoffe nochmals zusammengestellt.

Tabelle III.

Nach Erhitzen in:	$\frac{\eta_1}{\eta_2}$ bei Rohkautschuk	$\frac{\eta_1}{\eta_2}$ bei Reinkautschuk	$\frac{\eta_1}{\eta_2}$ bei Guttapercha
Tetralin (206,5°)	82,8	6,21	2,32
Xylol (142°)	32,6	6,01	2,39
Toluol (110°)	6,6	2,81	1
Benzol (80°)	4,6	1,98	1

In der Tab. IV endlich sind die Eigenschaften der bei den verschiedenen Temperaturen erhaltenen Abbauprodukte von reinem Kautschuk und reiner Guttapercha zusammengestellt. Dabei wird zur Charakterisierung der Viscosität die Ausflußzeit einer einmolaren Lösung in Sekunden angegeben, also hier nicht die relative Viscosität angeführt.

Bei 20° ist eine Guttaperchalösung viel weniger viscos als eine gleichkonzentrierte Lösung von reinem Kautschuk. Wir nehmen deshalb an, daß die Moleküle der Guttapercha im Durchschnitt viel kleiner sind als die des Kautschuks. Deshalb müssen sie auch in der Hitze beständiger sein und schwerer verkraken. In der Tat beobachtete man, daß die Viscosität der Guttaperchalösung bei 80° und 100° nicht verändert wird, daß also kein Abbau eintritt zum Unterschied vom Kautschuk, bei dem das Verkraken bei dieser Temperatur schon erheblich ist.

Eine Kautschuklösung hat nach dem Erhitzen in Toluol (110°) ungefähr die gleiche Viscosität wie eine gleichkonzen-

Digitized by Google

Tabelle IV.

Reaktionstemp.		Ausflußzeit einer einmolaren Lösung in Sek.	Mol.-Gew.	Doppelbindung in Proc.	Sinteranfang	Verflüss.-punkt	Aussehen
207° Tetralin	g. K.	96,5	3400	80	—	—	braunes, dickflüssiges Öl
	g. G.	181	6400	60	55°	60°	weißes, feines Pulver
142° Xylol	g. K.	119	4200	99	—	—	gelbes, sehr dickflüss. Öl
	g. G.	97,4	2700	99	40°	45°	weißes, feines Pulver
110° Toluol	g. K.	3600 $^1/_4$ m 203	unbest.	100	langs. Erweichen		braun, fest, klebrig
	g. G.	5288 $^1/_4$ m 235	„	100	„		weiß, faserig
80° Benzol	g. K.	6800 $^1/_4$ m 320	„	100	„		braun, fest, kaum klebrig
	g. G.	5288 235	„	100	„		weiß, faserig
unverändert	g. K.	$^1/_4$ m 1200	„	100	„		gelb, fest, nicht klebrig, zäh
	g. G.	5288 $^1/_4$ m 235	„	100	„		weiß, faserig

g. K. = gereinigter Kautschuk. g. G. = gereinigte Guttapercha.

trierte Guttaperchalösung, deren Viscosität bei dieser Temperatur unverändert bleibt. Bei 110° verkraken die Kautschukmoleküle also so weit, daß die Zerfallsprodukte ungefähr das gleiche Durchschnittsmolekulargewicht wie die Guttapercha haben. Dabei ist aber *Kautschuk nicht etwa durch diesen Abbau in Guttapercha übergeführt worden,* denn das Abbauprodukt des Kautschuks ist eine braungelbe, kautschukähnliche klebrige Masse, die in ihrem Aussehen und in ihren Eigenschaften von der festen, weißen celluloseähnlichen Guttapercha stark abweicht. Vom Kautschuk unterscheiden sich diese Abbauprodukte durch ihre geringe Zähigkeit, ihr geringes Quellungsvermögen und die niedere Viscosität ihrer Lösungen.

Digitized by Google

Erhitzt man Kautschuk- bezw. Guttaperchalösung auf 145°, so tritt in beiden Fällen ein weiterer Abbau ein, wie man an der Viscositätsänderung feststellen kann, und zwar ist die Viscosität bei der Kautschuk- und Guttaperchalösung nach dem Erhitzen ungefähr gleich groß, so daß sich auch hier bei der Verkrakung Moleküle der gleichen Durchschnittsgröße gebildet haben. Isoliert man die Zerfallsprodukte von Kautschuk und Guttapercha, so ist auch hier wieder trotz der annähernd gleichen Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen das Aussehen der Produkte ganz verschieden. Aus der *Guttapercha* entstehen *pulverige Abbauprodukte,* die leicht zu reinigen sind. Die des *Kautschuks* sind *klebrig* und um so weniger viscos, je höher die Temperatur bei der Verkrakung ist. Sie sind sehr schwer zu reinigen, und deshalb sind die mit diesen Produkten ausgeführten Molekulargewichts-Bestimmungen ungenau. Das Durchschnitts-Molekulargewicht des Kautschukabbauproduktes ist 4200, das des Guttapercha-Abbauproduktes 2500. Beide sind also hemikolloide Produkte, Stoffe, die wie die Eukolloide aus einem Gemisch von polymer-homologen Verbindungen bestehen, aber relativ niedermolekular und darum relativ beständig sind.[1])

Diese bei 142° hergestellten Abbauprodukte des Kautschuks und der Guttapercha enthalten auf einen Isoprenrest eine Doppelbindung. Sie haben danach den gleichen Bau wie Kautschuk bezw. Guttapercha, *es sind also niedere Glieder der polymer-homologen Reihe von Kautschuk bezw. Guttapercha.*

Man sollte erwarten, daß bei weiterer Temperatursteigerung eine noch stärkere Verkrakung der Polyprene zu kleineren Molekülen eintritt. Bei 207° in kochender Tetralinlösung erfolgt aber kein weiterer Abbau, denn der Quotient der relativen Viscositäten ist, wie Tabelle III zeigt, sowohl bei Guttapercha, wie bei Reinkautschuk nach dem Erhitzen auf 142° resp. 206° der gleiche. Die nach dem Erhitzen isolierten Produkte haben auch ungefähr das gleiche

[1]) H. Staudinger, Ber. 59, 3031 (1926).

Digitized by Google

Molekulargewicht (vgl. Tabelle IV). Diese überraschende Tatsache, daß Kautschuk und Guttapercha bei dieser starken Temperatursteigerung nicht weiter abgebaut werden, findet eine Erklärung durch die Beobachtung, daß bei höherer Temperatur neben der Verkrakung auch eine Cyclisierung eintritt. Dadurch wird, wie oben beschrieben, ein weiterer Zerfall der Moleküle verhindert. Interessant ist dabei, daß die Guttapercha mehr zur Cyclisierung neigt als der Kautschuk. Entsprechend hat auch das Guttapercha-Abbauprodukt ein größeres Durchschnitts-Molekulargewicht, als das des Kautschuks.

Trotz der teilweisen Cyclisierung sind die Eigenschaften der Kautschuk- und Guttapercha-Abbauprodukte immer noch verschieden. Wir halten es für die Beurteilung der Konstitution des Kautschuks und der Guttapercha für außerordentlich bemerkenswert, daß *die physikalischen Eigenschaften der Ausgangsprodukte in den Abbauprodukten erhalten bleiben.*

Erst bei viel höherer Temperatur — über 300° —, also bei sehr weitgehender Cyclisierung und Verkrakung, werden aus Kautschuk und Guttapercha Produkte identischen Aussehens erhalten, wie es E. Geiger[1]) vor einigen Jahren nachwies. Beides sind pulverige Produkte, die ein Durchschnitts-Molekulargewicht von etwa 2000 haben und die sehr weitgehend cyclisiert sind. Sie sind ätherlöslich und stimmen mit den im nächsten Abschnitt beschriebenen Produkten, die durch Cyclisierung mit Zink und Salzsäure bei 207° erhalten sind, weitgehend überein.

Schließlich wurde zum Vergleich der Abbau von ungereinigtem, noch Eiweißstoffe enthaltendem Kautschuk (Crêpe-Kautschuk) untersucht (vgl. Tab. II, III). Die Viscosität dieser Lösung ist, wie bekannt, viel höher als wie die von gereinigtem Kautschuk. Wie weit Eiweißstoffe diese besonders hohe Viscosität verursachen, läßt sich nicht entscheiden, denn es ist möglich, daß beim Reinigen des Kautschuks nach Pummerer schon ein gewisser Abbau eintritt.

Das in der Kälte hergestellte Polystyrol gibt ebenfalls

[1]) Vgl. Diss. C. Geiger, Zürich 1926.

Digitized by Google

sehr hochviscose Lösungen, die sehr empfindlich gegen Temperaturerhöhung sind. Da es sich hier um einen eiweißfreien Körper handelt, muß die Viscosität mit dem Bau der polymeren Moleküle zusammenhängen.

Beim Kochen einer 1-proc. Lösung von Rohkautschuk in Benzol, Toluol und Xylol bleibt die Viscosität höher als die der gleichen Lösung von reinem Kautschuk. Man sollte erwarten, daß beim Verkraken von verschiedenen Kautschuksorten bei einer bestimmten Temperatur Abbauprodukte der gleichen Durchschnitts-Molekulargröße entstehen, also daß die Viscosität der Lösung nach dem Erhitzen die gleiche ist. Zur Erklärung dieses Unterschieds kann man annehmen, daß beim Erhitzen von Rohkautschuk der Abbau infolge der Schutzwirkung der Eiweißstoffe hintangehalten wird, oder daß die Eiweißstoffe selbst die Viscosität der Lösung steigern.

In kochender Tetralinlösung wird ungereinigter und gereinigter Kautschuk im gleichen Maße abgebaut, wie sich aus der gleichen Viscosität der Lösungen schließen läßt. Hier kann man annehmen, daß die Eiweißstoffe bei der hohen Temperatur weitgehend zerstört werden und so ihre Wirkung in einem oder anderen Sinne fortfällt.

III. Cyclokautschuk und Cycloguttapercha.

In einer früheren Arbeit wurde nachgewiesen[1]), daß Kautschuk und Guttapercha beim Behandeln mit Zink und Chlorwasserstoff in organischen Lösungsmitteln nicht reduziert werden, wie Harries und Evers[2]) es annahmen, sondern daß eine Cyclisierung erfolgt, eine Reaktion, die mit der Umwandlung von aliphatischen Terpenen in Cycloterpene verglichen werden kann. Diese Cyclisierung tritt auch mit anderen Reagenzien, mit Zinntetrachlorid, ferner mit konzentrierter Schwefelsäure[3]) ein, endlich auch beim Erhitzen[4]),

---

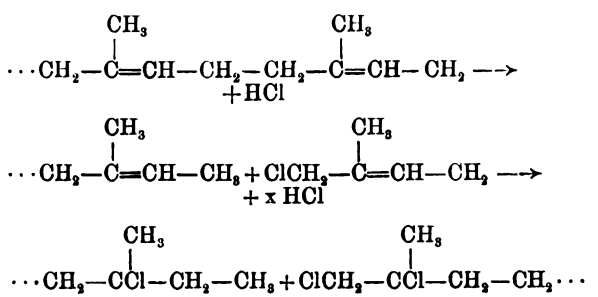
[1]) H. Staudinger u. W. Widmer, Helv. 9, 529 (1926).
[2]) C. 1921, II, 1358.
[3]) Vgl. F. Kirchhof u. Matulke, B. 57, 1266 (1924).
[4]) H. Staudinger u. E. Geiger, Helv. 9, 549 (1926).

Digitized by Google

worauf im vorigen Abschnitt hingewiesen wurde.[1]) Die nach dem ersten Verfahren hergestellten Cyclokautschuke sind pulverige Massen. Sie lösen sich in organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, leicht auf und sind durch Umfällen mit Alkohol rein zu gewinnen. Auch die aus Rohkautschuk, z. B. Crèpe-Kautschuk hergestellten Produkte sind völlig stickstofffrei, da Verunreinigungen bei der Isolierung in Lösung bleiben.

Die Cycloguttaperchen haben dieselben Eigenschaften wie die Cyclokautschuke, so daß in einer früheren Arbeit[2]) die Vermutung ausgesprochen wurde, die beiden Produkte seien identisch.

Mit der Cyclisierung von Kautschuk und Guttapercha durch Zink und Salzsäure ist ein Abbau der Kohlenwasserstoffkette verbunden. Durch Einwirken von Chlorwasserstoff wird die Viscosität einer Guttapercha-, vor allem aber einer Kautschuklösung, sehr stark vermindert, hauptsächlich in der Wärme. Nach unseren Anschauungen über den Bau dieser Moleküle erklären wir die Viscositätsveränderung so, daß die labilen Stellen des Moleküls gesprengt werden, und dann erst die Anlagerung von Chlorwasserstoff an die Doppelbindung erfolgt.



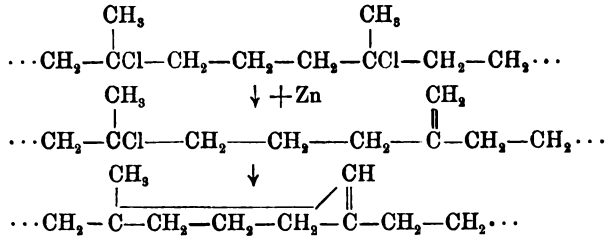
Nach einigen orientierenden Versuchen ist der Abbau von Kautschuk und Guttapercha mit Chlorwasserstoff in der Wärme stärker als in der Kälte. Zu einer genaueren

[1]) In letzter Zeit ist diese Cyclisierung vielfach bearbeitet worden, vgl. Zusammenstellung Kautschuk 1928, S. 142.

[2]) Vgl. W. Widmer, Diss. Zürich 1925.

Digitized by Google

Untersuchung sind die Hydrochloride wenig geeignet, da sie sehr zersetzlich sind.[1]) Durch Behandlung mit Zink tritt dann die Cyclisierung ein, die nach folgendem Schema verlaufen kann:



Wie in der früheren Arbeit[2]) schon angeführt, entsteht nicht ein Monocyclokautschuk, der auf zwei Isoprene eine Doppelbindung hat, sondern Polycyclokautschuke, die auf etwa 5—8 Isoprenmoleküle eine Doppelbindung enthalten. Die Zahl der Doppelbindungen kann allerdings durch Titration mit Brom oder Chlorjod nicht genau bestimmt werden, worauf schon im vorigen Abschnitt aufmerksam gemacht wurde. Die Cycloprodukte sind trotz ihres relativ gesättigten Charakters sehr autoxydabel und nehmen nach längerem Stehen an der Luft 3—5 Proc. Sauerstoff auf, also auf 8—5 Isoprenreste 1 Atom Sauerstoff, so daß wahrscheinlich sämtliche noch vorhandenen Doppelbindungen durch Sauerstoff autoxydiert werden. Die Bildung des Polycyclokautschuks kann durch eine Formel nicht genau wiedergegeben werden, denn es sind verschiedene Möglichkeiten für die weitere Cyclisierung vorhanden. So kann auch, wie Versuche bei einfachen Terpenen zeigten[2]), eine Cyclisierung zwischen verschiedenen Molekülen erfolgen, die zu einer Molekülvergrößerung führt.

Die nachfolgenden Untersuchungen werden dadurch nicht beeinflußt. Es wurde im folgenden die Cyclisierung bei verschiedenen Temperaturen, 80°, 110°, 142°, 207°, durchgeführt und zwar so, daß die Cyclisierung in ver-

[1]) Vgl. C. Harries, Über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten, S. 15.

[2]) H. Staudinger u. W. Widmer, a. a. O.

Digitized by Google

schiedenen Lösungsmitteln bei ihrem Siedepunkt unter sonst gleichen Bedingungen vorgenommen wurde. Dabei erfolgt ein um so stärkerer Abbau, je höher die Temperatur ist, bei der die Reaktion durchgeführt wird. Man könnte hier von einer Verkrakung unter gleichzeitiger Cyclisierung sprechen. Darum ist es einerlei, ob durch die Cyclisierung Einzelmoleküle primär zu größeren kondensiert werden, wie es bei der Terpenen beobachtet worden ist, oder ob die Cyclisierung nur innerhalb eines Moleküls verläuft. Schließlich entstehen, wenn unsere Auffassung richtig ist, für jede Temperatur Abbauprodukte einer bestimmten Größe, und das Durchschnitts-Molekulargewicht dieser Produkte ist um so kleiner, je höher ihre Herstellungstemperatur ist.

Um dies festzustellen, wurden nach der Cyclisierung bei den verschiedenen Temperaturen die Reaktionsprodukte, Cyclokautschuk und Cycloguttapercha, isoliert. Ihr Molekulargewicht wurde in Benzol bestimmt, die Verflüssigungs-

Tabelle V.

Cyclokautschuk und Cycloguttapercha.

Reaktionstemperatur in°	Stoffe	Ausflußzeit einer einmolaren Lös.	Molekulargewicht	Sint.-Anfang in °	Verflüss.-Punkt in °	Löslichk. in Äther in %
207 Tetralin	CK	69 sec	2 500	105	125	100
	CG	69	2 500	105	125	100
142 Xylol	CK	103	8 300	115	140	50
	CG	73	3 300	105	130	85
110 Toluol	CK	113	üb. 10 000	125	165	25
	CG	95	10 000	120	160	40
80 Benzol	CK	123	unbest.	140	190	3
	CG	105	unbest.	135	165	30
20 (Toluol)	CK	250	unbest.	160	210	0
	CG	1 860	unbest.	165	230	0
Unverändert	K	¼ mol 20 000 sec	unbest.	langs. Erweichen		zum Teil
	G	5 288	unbest.			in Spuren

Digitized by Google

punkte bzw. Sinterungspunkte und die Löslichkeit der Produkte in Äther festgestellt, und endlich die Ausflußzeit einer einmolaren Lösung in Benzol gemessen.

Die Resultate sind in vorhergehender Tabelle V zusammengestellt.

Sämtliche Produkte haben hemikolloiden Charakter, geben also im Vergleich zu Kautschuk und Guttapercha niederviscose Lösungen, die gegen Temperaturerhöhung nicht empfindlich sind. Aus der Tabelle ersieht man, daß die bei höherer Temperatur hergestellten Cyclisierungsprodukte ein tieferes Molekulargewicht haben, als die bei tieferer Temperatur hergestellten. Die niedermolekularen Produkte haben einen tieferen Verflüssigungspunkt, sind leichter in Äther löslich als die höher molekularen und die Viscosität der Lösung steigt mit dem Molekulargewicht.

Interessant ist, daß die aus Kautschuk und Guttapercha hergestellten Cycloprodukte das gleiche Aussehen haben, während die im vorigen Abschnitt beschriebenen Abbauprodukte dieser Stoffe in der Wärme sich stark unterscheiden. Nach diesem *gewaltsamen Eingriff der Cyclisierung treten die Unterschiede zwischen Kautschuk und Guttapercha nicht mehr hervor.*

Die Cyclokautschuke und Cycloguttaperchen, die bei 80° 110° bzw. 142° hergestellt sind, sind nicht völlig identisch. Es entstehen aus Guttapercha Produkte von geringerem Durchschnitts-Molekulargewicht, wie aus Kautschuk, die auch entsprechend leichter löslich sind.

Völlig identische Produkte werden dagegen in Tetralinlösung bei 207° erhalten. Dort tritt ein so weitgehender Abbau zu kleinen Bruchstücken ein, daß keine Unterschiede mehr zwischen Cyclokautschuk und Cycloguttapercha festzustellen sind.

Wenn man die langen Moleküle durch lange dünne Stäbe veranschaulicht, so müssen bei Kautschuk und Guttapercha die Stäbe verschiedene Länge haben. Beim Zerbrechen solcher Stäbe verschwinden die Längenunterschiede immer mehr, in je kleinere Stücke man sie zerbricht.

Die Cycloprodukte sind wie die anderen Hemikolloide

Digitized by Google

als Gemische aufzufassen. Durch Behandlung mit geeigneten Lösungsmitteln, z. B. Äther, sind sie, ähnlich wie die Polystyrole, in Produkte mit größerem und geringerem Durchschnitts-Molekulargewicht zu zerlegen. Der in Äther leichter lösliche Teil hat ein geringeres Durchschnitts-Molekulargewicht, als der in Äther schwerer lösliche, wie folgende Tabelle zeigt:

Tabelle VI.

Ätherlöslicher und ätherunlöslicher Cyclokautschuk und Cycloguttapercha.

Temp. der Herst. in °		Ausflußzeit 1-mol. Lösg. in Sekunden		Molekular-Gewicht		Sint.-Anfang in °		Verflüss.-punkt in °		Unfrakt. Gemisch besteht in % aus	
		ä.l	ä.unl.	ä.l.	ä.unl.	ä.l.	ä.unl.	ä.l.	ä.unl.	ä.l.	ä.unl.
207	CK	69	—	2 500	—	105	—	125	—	100	0
	CG	69	—	2 500	—	105	—	125	—	100	0
142	CK	73,3	122	4 500	12 500	110	136	135	160	50	50
	CG	69,7	102	2 800	8 000	106	136	130	150	85	15
110	CK	78,4	126	7 000	höher als 15 000	120	135	150	170	25	75
	CG	76,8	110	5 000	über 12 000	110	135	140	160	40	60
80	CK	—	142	—	unbest.	—	145	—	200	3	97
	CG	80,2	118	8 000 bis 9 000	unbest.	120	140	145	170	30	70
20	CK	—	250	—	unbest.	—	160	—	210	0	100
	CG	—	1 860	—	unbest.	—	165	—	230	0	100

CK = Cyklokautschuk, CG = Cycloguttapercha.

Von besonderem Interesse wäre es gewesen, Kautschuk und Guttapercha bei gewöhnlicher Temperatur in Cycloprodukte überzuführen. Hier konnten aber reine chlorfreie Produkte nicht hergestellt werden. Merkwürdigerweise ist der bei tiefer Temperatur gewonnene Cyclokautschuk unlöslich, ähnlich wie die Cycloprodukte, die mit Schwefelsäure hergestellt werden. Ob eine Cyclisierung zwischen den Molekülen erfolgt, und so aus den Faden-

Digitized by Google

molekülen 3-dimensionale[1]) Moleküle entstehen, und deshalb die Substanz unlöslich wird, läßt sich auf Grund der bisherigen Versuche nicht entscheiden.

IV. Hemikolloide und Eukolloide.

Die in der Hitze erhaltenen Abbauprodukte von Kautschuk und Guttapercha, wie die Cyclokautschuke und -guttaperchen, sind, wie gesagt, *Hemikolloide, als Gemische von Polyprenen mit einem Durchschnitts-Molekulargewicht von 2000 bis 10000,* die relativ beständig sind. Es ist interessant, daß hier Stoffe von solchem Molekulargewicht noch löslich sind, denn das Dimyricyl mit dem Molekulargewicht 842 ist außerordentlich schwer löslich und auch Gemische von hochmolekularen Paraffinen, wie sie z. B. von Fr. Fischer und Tropsch[2]) bei der Reduktion des Kohlenoxyds, von W. Feist bei der Reduktion von Polyvinylbromid[3]) erhalten worden sind, weisen außerordentlich geringe Löslichkeit auf. Deshalb könnte man vermuten, daß bei den Abbauprodukten von Kautschuk und Guttapercha nicht Moleküle, sondern Assoziationen von kleineren Molekülen gelöst sind. Die Löslichkeit der Cyclokautschuke[4]) und Kautschukabbauprodukte[5]) ist aber verständlich, da sie infolge des unsymmetrischen Baues amorph sind. Die zwischenmolekularen Kräfte sind hier geringer, als in den krystallisierten symmetrisch gebauten Paraffinen.

Für das Vorliegen von Molekülen in der angegebenen Größenordnung sprechen folgende Gründe. Bei verschiedenen Konzentrationen werden die gleichen Werte für die Molekulargewichte erhalten. Lägen Assoziationen vor, so müßten sich die Werte mit der Konzentration ändern. Weiter liegen verschiedene Stoffe vor mit Unterschieden in den

---

[1]) Vgl. H. Staudinger, Z. Ang. 1929, Januarheft, II. Teil, Abschnitt IX.

[2]) B. 60, 1330 (1927).

[3]) W. Feist, Dissertation. Freiburg i. Br. 1929.

[4]) Vgl. die Untersuchungen von J. Katz, Kautschuk 1927, S. 221.

[5]) Es soll untersucht werden, ob die pulverigen Guttaperchaabbauprodukte krystallisiert sind.

Digitized by Google

Eigenschaften, und zwar steigt mit zunehmendem Molekulargewicht der Verflüssigungspunkt und die Viscosität der Lösung, während die Löslichkeit abnimmt.[1]) Die Viscosität steigt allerdings bei diesen Stoffgemischen nicht völlig proportional dem Molekulargewicht; denn niedermolekulare Anteile drücken das Durchschnitts-Molekulargewicht stark herab, während sie die Viscosität der Lösung wenig beeinflussen. Hochmolekulare Anteile machen sich durch Viscositätssteigerung bemerkbar.

Gegen das Vorliegen von Assoziationen spricht endlich die Beobachtung, daß *die Viscosität der Lösung dieser Hemikolloide sich annähernd proportional der Konzentration ändert*, also ist $\frac{t_n + t_L}{2} = t_{1/2\,n}$; $\frac{t_{1/2\,n} + t_L}{2} = t_{1/4\,n}$, wobei t_n die Ausflußzeit einer molaren Lösung, t_L die Ausflußzeit des gleichen Volumens Lösungsmittel im Ostwaldschen Viscosimeter ist. Diese Beziehung kann nur gelten, wenn Einzelmoleküle in der Lösung frei beweglich sind. Nach untenstehender Tabelle stimmen die berechneten Werte von t mit den gefundenen

Tabelle VII.

	Temp. d. Darstellg. in °	Mol.-Gew.	$t_{1/2\,n}$ ber.	$t_{1/2\,n}$ gef.	$t_{1/4\,n}$ ber.	$t_{1/4\,n}$ gef.
Cyclokautschuk	206	2 500	55,4	53,9	47,8	48,2
Cycloguttapercha . . .	206	2 500	55,7	54,1	48,0	48,3
Cycloguttapercha,ätherlöslich	142	2 700	55,8	54,3	48,1	49,1
Cycloguttapercha, unfrakt.	142	3 400	57,9	56,5	49,2	49,5
Cyclokautschuk, ätherlöslich	142	4 500	55,8	54,3	48,1	49,1
Cyclokautschuk, unfrakt.	142	8 100	72,5	65,0	53,5	53,1
Cycloguttapercha,ätherunlöslich	142	8 000	72	66,1	54,0	53,1
Cyclokautschuk, ätherunlöslich	142	< 10 000	82	72,3	57,1	55,6

[1]) Vgl. Dissertationen M. Brunner u. S. Wehrli, Zürich 1926.

Digitized by Google

besser überein bei niederer Konzentration und kleineren Molekulargewichten.

Interessant ist, daß hier Beziehungen zwischen Molekulargewicht und Viscosität hervortreten. Dies ist bei den Suspensoiden nicht der Fall.[1])

Da die Viscosität einer Kautschuk- und einer Guttapercha-Lösung weit größer ist als die der Abbauprodukte, so muß man bei ersteren viel höhere Molekulargewichte annehmen. Sie wurden auf 50 000—100 000 geschätzt.[2]) Sicher ist das Durchschnitts-Molekulargewicht weit über 10000, da die Abbauprodukte dieser Größe keine kolloiden Eigenschaften haben.

K. H. Meyer und H. Mark[3]), ebenso H. Kröpelin und W. Brumshagen[4]) haben kürzlich die „Micellengröße" von Kautschuk bestimmt und ziemlich übereinstimmende Werte von etwa 200 000 gefunden. Wir halten es nicht für ausgeschlossen, daß Makromoleküle dieser Größenordnung vorhanden sind.

Bei diesen sehr großen Molekülen ändert sich die Viscosität der Lösung nicht proportional mit der Konzentration. Konzentrierte Lösungen sind relativ viscoser als verdünnte, wie folgende Tabelle zeigt.

Tabelle VIII.

	Mol.-Gew.	$t_{1/2}$ n ber.	$t_{1/2}$ n gef.	$t_{1/4}$ n ber.	$t_{1/4}$ n gef.
Kautschuk (rein)	> 100000	nicht bestimmbar		—	1200
Guttapercha (rein)	> 50000	2665	674	358	235
Kautschuk, verkrakt bei 142°	4200	80,5	69,8	55,9	54,2
Guttapercha, verkrakt bei 142°	2600	68,7	62,7	52,3	50,4

Viscositätsänderung einer Lösung von reinem Kautschuk in Benzol. $t_L = 36{,}8$.

[1]) Vgl. z. B. S. Odén, Ph. Ch. 80, 709 (1912).
[2]) H. Staudinger, Kautschuk 1927, S. 63.
[3]) B. 61, 1939 (1928). [4]) B. 61, 2441 (1928).

Digitized by Google

$t_{1/5}$ n	$t_{1/10}$ n ber.	$t_{1/10}$ n gef.	$t_{1/20}$ n ber.	$t_{1/20}$ n gef.	$t_{1/40}$ n ber.	$t_{1/40}$ n gef.
171	103,4	86,6	61,7	57,8	47,3	46,1

Viscosität einer Lösung von Rohkautschuk in Benzol (nach Versuchen von R. Nodzu) $t_L = 33{,}8$.

Konzentration	t gef.	t ber.
$^1/_5$ n	8337	—
$^1/_{10}$ n	826	4275
$^1/_{20}$ n	215	416
$^1/_{40}$ n	89	124
$^1/_{80}$ n	56,5	61

Dies kann darauf beruhen, daß die großen Moleküle schon bei relativ geringen Konzentrationen assoziieren. Weiter macht sich eine Strukturierung der Flüssigkeit geltend, worauf R. W. Hess schon hingewiesen hat.[1]) Dadurch ist die Bewegung der Flüssigkeit behindert, und diese Behinderung macht sich mit Zunahme der Konzentration immer stärker durch eine abnorme Viscositätserhöhung bemerkbar.[2])

Diese Parallelorientierung langer Moleküle wird ja auch im festen Kautschuk angenommen. Sie macht es verständlich, daß beim Dehnen Krystallisation eintritt, wie J. Katz nachwies.[3])

Der Kautschuk ist ein Eukolloid. Er besteht aus einem Gemisch von Polyprenen mit dem Durchschnitts-Molekulargewicht 100000, also aus Makromolekülen, die schon bei geringer Temperaturerhöhung verkrakt werden.

Wie schon früher angeführt wurde, ist die Trennung eines solchen Gemisches durch fraktionierte Destillation nicht durchzuführen: „Der Siedepunkt eines so hochpolymeren Kohlenwasserstoffes wie $(C_5H_8)_{100}$ sollte weit über

[1]) Kolloidzeitschr. 27, 1 u. 154 (1920). (Nach Freundlich Verschiebungselastizität).

[2]) Vgl. ähnliche Beobachtungen bei Vanadinpentoxydsolen.

[3]) Vgl. J. Katz, Kautschuk 1927, S. 215.

Digitized by Google

600° liegen, also weit über der Temperatur, bei der das Molekül noch beständig ist. Dies läßt sich aus einem Vergleich der Siedepunkte des Isoprens mit denen der niedermolekularen Polyprene ableiten." [1])

Dagegen ist eine Trennung dieses Gemisches mit Lösungsmitteln durchführbar. Ein Gemisch von hemikolloiden Polystyrolen [2]), ebenso ein Gemisch von Polyindenen [3]) und Polyvinylacetat [4]) konnten, wie ein solches der Cyclokautschuke, mit geeigneten Lösungsmitteln in leichter- und schwererlösliche Anteile zerlegt werden. Letztere enthalten größere Moleküle als erstere.

Die von R. Pummerer und seinen Mitarbeitern [5]) ausgeführte Trennung des Kautschuks in Sol- und Gelkautschuk betrachten wir also als eine Zerlegung in Polyprene mit kleinerem und größerem Durchschnitts-Molekulargewicht.

V. Diskussion der Ansichten R. Pummerers.

Nach R. Pummerer hat der Kautschuk ein einheitliches Grundmolekül $(C_5H_8)_8$. Aus diesen soll sich durch Assoziation der scheinbar hochmolekulare Stoff aufbauen. [6])

In einer gleichzeitig erschienenen Arbeit [7]) erfolgt der Nachweis, daß die Molekulargewichts-Bestimmungen, die R. Pummerer als Beweis seiner Ansicht anführt, nicht maßgebend sind.

Beim Schmelzpunkt des Camphers, bei 175°, findet ein beträchtlicher Abbau des Kautschuks statt. [8]) Die starken Depressionen rühren daher, daß infolge geringer Mengen autoxydierter Produkte sich flüchtige Zersetzungsprodukte

---

[1]) H. Staudinger, Kautschuk 1927, S. 64.

[2]) Vgl. Dissertation M. Brunner u. S. Wehrli, Zürich 1926.

[3]) Vgl. H. Staudinger, B. 59, 3033 (1926).

[4]) Vgl. H. Staudinger, K. Frey u. W. Starck, B. 60, 1782 (1927).

[5]) Vgl. B. 60, 2152 (1927).

[6]) R. Pummerer, H. Nielsen u. W. Gündel, B. 60, 2167 (1927); R. Pummerer u. W. Gündel, B. 61, 1591 (1928).

[7]) Vgl. über Isopren und Kautschuk 13. Mitteilung B. 61, 2575 (1928).

[8]) Darauf wird in einer weiteren Mitteilung eingegangen.

Digitized by Google

bilden. Gegen Pummerers Auffassung und für unsere sprechen außer den oben angeführten Beobachtungen vor allem die vorstehend geschilderten Resultate über die Verkrakung von Kautschuk und Guttapercha bei höheren Temperaturen.

Wenn Pummerers Annahme richtig wäre und der Kautschuk ein Grundmolekül $(C_5H_8)_8$ besäße, dann müßten die beim Erhitzen erhaltenen Stoffe Polymerisations- bzw. Kondensationsprodukte sein. Nach unserer Auffassung sind es Verkrakungsprodukte, da mit steigender Temperatur immer kleinere Bruchstücke erhalten werden.

VI. Diskussion der Ansichten von K. H. Meyer und H. Mark.

Nach K. H. Meyer und H. Mark[1]) sind im Kautschuk zahlreiche Isoprenmoleküle durch normale Valenzen zu langen Ketten vereinigt. Sie vertreten also in dieser Hinsicht unseren Standpunkt. Sie sprechen allerdings von Hauptvalenzketten statt von Makromolekülen, doch sei hier auf diese Nomenklaturfrage nicht eingegangen.[2])

Es besteht hier ein anderer wesentlicher Unterschied: nach K. H. Meyer sind es „die Assoziationskräfte längerer Hauptvalenzketten, welche die Micellen oder Kolloidteilchen in sich zusammenhalten können und überhaupt den kolloiden bzw. micellaren Charakter dieser Substanzen bestimmen".[3]) Wir nehmen an, daß Einzelmoleküle in Lösung auftreten können und daß die Makromoleküle den kolloiden Charakter der Substanzen bedingen: *die Makromoleküle sind die primären Kolloidteilchen.*[4])

K. H. Meyer gibt an, die Länge einer Micelle und danach die durchschnittliche Länge der Hauptvalenzkette betrage etwa 200 Å, was etwa 50 Isoprenresten entspricht.[5]) K. H. Meyer und H. Mark[6]) schätzen die Länge der

[1]) B. **61**, 1939 (1928).
[2]) Vgl. H. Staudinger, B. **61**, 2427 (1928).
[3]) K. H. Meyer, Z. Ang. **41**, 942 (1928).
[4]) H. Staudinger, B. **59**, 3036 (1926).
[5]) Z. Ang. **41**, 941 (1928). [6]) B. **61**, 1939 (1928).

Digitized by Google

Ketten auf 3—600 A entsprechend 75—150 Isoprenresten ein. Beide Angaben stimmen in der Größenordnung überein, lassen sich aber nicht mit folgender Anschauung der gleichen Autoren vereinbaren: „die Molekulargewichte des Kautschuks in Campher und Menthol weisen darauf hin, daß unter dem Einfluß gewisser Solventien die Micellen zerfallen, sei es in kleinere Aggregate von Hauptvalenzketten, sei es in Hauptvalenzketten selbst.“ Da nun Pummerer als Grundmolekül $(C_5H_8)_8$ annimmt, so müßte danach die Hauptvalenzkette 8 Isoprenreste enthalten, also eine Länge von nur 30 Å besitzen. Ein genaueres Eingehen auf diese Widersprüche erübrigt sich, da, wie oben gesagt, die Molekulargewichtsbestimmungen Pummerers nicht beweisend sind.[1])

VII. Micellen in der Kautschukchemie.

Besonderer Diskussion bedarf die heute aktuelle Frage, ob dem Kautschuk ein micellarer Aufbau zukommt. Der Ausdruck „Micelle“ wird heute zur Bezeichnung der verschiedenartigsten Kolloidteilchen gebraucht. Die Micellen Nägelis sind die Krystallite, die die Cellulose, Stärke und andere organisierte Substanzen aufbauen. Nägeli nahm dabei an, daß die organisierten Substanzen bei der Lösung bzw. bei der Quellung in die Micellen und nicht in die Moleküle zerfallen.[2]) H. Mark vertritt in seinem Vortrag auf der Naturforscherversammlung in Hamburg denselben Standpunkt, indem er sagt: „Es war ein kraftvoller und fruchtbarer Gedanke, anzunehmen, das in vielen organisierten Systemen die Moleküle nicht direkt zu den makro-

[1]) In einer Anmerkung dieser Arbeit erwähnen die Autoren allerdings, daß die von Pummerer gefundenen Werte zu niedrig seien und daß beim Erhitzen in Campher eine Verkrakung eintreten könne. Das Resultat sei eventuell auch durch geringe Mengen von Begleitstoffen beeinflußt. Die Autoren schließen sich hier also einem Standpunkt an, wie ich ihn im April dieses Jahres in einem Vortrag in Darmstadt bei der Tagung südwestdeutscher Chemiker dargelegt habe.

[2]) Vgl. C. Nägeli, Die Micellartheorie, Ostwalds Klassiker, Bd. 227.

Digitized by Google

skopisch sichtbaren morphologischen Bestandteilen zusammentreten, sondern daß sich eine *Zwischengröße* einschiebt, die für die Natur dieser Systeme sehr wesentlich ist. Eine solche Molekülgruppe hat Carl Nägeli, dem man ihre Entdeckung verdankt, einen Micell genannt."[1])

Der Ausdruck Micellen wird ferner zur Bezeichnung elektrisch geladener Kolloidteilchen gebraucht[2]), wie sie z. B. in einer Seifenlösung vorkommen. Diese elektrisch geladenen „Micellen" dürfen nicht mit den Micellen Nägelis verwechselt werden[3]), die Krystallite aus homöopolaren organischen Verbindungen darstellen, denn der Ausdruck Micelle wurde von Nägeli in Erkenntnis des krystallisierten Aufbaus der Cellulose und Stärke angewandt.[4])

Den Vergleich der Kolloidteilchen einer Seifenlösung mit den Kolloidteilchen einer Kautschuklösung, wie es K. H. Meyer und H. Mark tun, halten wir für unzulässig, weil beide ein verschiedenes Bauprinzip haben.

Beim Kautschuk kann es sich also nur um die Frage handeln, ob in Lösung Micellen im Sinne Nägelis auftreten, oder ob Einzelmoleküle gelöst werden. Solchen Kautschukmicellen fehlt allerdings ein wesentliches Merkmal der Nägelischen Micellen: sie sind nicht krystallisiert und müßten demnach nur aus Bündeln von Molekülen bestehen deren Atome noch nicht gittermäßig angeordnet sind.

Die Frage nach der Existenz der Micellen ist von J. R. Katz sehr eingehend bei der Untersuchung der Quellungsvorgänge behandelt worden.[5]) Er kommt dabei zu dem Schluß, daß die Quellung als intermolekularer Vorgang zu deuten ist und nicht als intermicellarer, da für

---

[1]) H. Mark, Naturwiss. 16, 892 (1928).

[2]) In der Kautschukmilch sind nach V. Henry die Kautschukteilchen geladen — hier handelt es sich aber um lyophobe Lösungen, um Suspensionen von Kautschuktröpfchen.

[3]) Vgl. darüber Zsigmondy, Kolloidchemie I, 5. Aufl., S. 172.

[4]) Vgl. darüber auch W. I. Schmidts Vortrag, Naturwiss. 16, 900 (1928).

[5]) Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften 3, 316; 4, 154 (1925/26).

Digitized by Google

die Quellung dieselben Gesetze gelten, wie für die ideal konz. Lösungen.

Wenn Kautschuk quillt und sich schließlich löst, so sollten nach der Micellartheorie Bündel von Molekülen als Micellen gelöst werden. Wir müßten danach für den Aufbau des Kautschuks verschiedene Kräfte annehmen: einmal die normalen Covalenzen, die etwa 50—120 Isoprenmoleküle zu Ketten zusammenfügen, weiter die micellaren Kräfte, die diese Ketten zu Micellen zusammenfügen, und endlich zwischenmicellare Kräfte, die aus den Micellen den Kautschuk aufbauen.

Solche Annahmen sind nach unseren Versuchen unzutreffend. Ketten mit 50—120 Isoprenresten, wie sie von K. H. Meyer und H. Mark angenommen werden, sind von uns als Abbauprodukte des Kautschukmoleküls erhalten worden. *Stoffe mit Ketten dieser Größe, d. h. mit Molekülen von solchem Durchschnitts-Molekulargewicht, zeigen nicht den eukolloiden Charakter des Kautschuks, sondern sind Hemikolloide, die nicht zäh sind, sich normal lösen und nicht quellen.* Gleiche Erfahrungen wurden bei den Polystyrolen gemacht; dort haben Stoffe mit 50—100 Styrolmolekülen in der Kette nicht den Charakter des eukolloiden Polystyrols und dort kann man aus den Bildungsbedingungen nachweisen, daß das eukolloide Polystyrol, das wie Kautschuk hochviscose, sehr hitzempfindliche Lösungen bildet, ein viel höheres Durchschnitts-Molekulargewicht haben muß als die Hemikolloiden. Es kommen also Molekulargewichte von mindestens 50 bis 100000 in Betracht. Die Makromoleküle sind, wie gesagt, identisch mit den primären Kolloidteilchen.

Erst Moleküle *dieser* Größenordnung werden ein ganz anderes Verhalten zeigen, wie kleine Moleküle einfacher organischer Verbindungen. Sie haben viel geringere Beweglichkeit, weiter ein starkes Assoziationsvermögen. *So erklären sich die auffallenden Eigenschaften des Kautschuks, z. B. seine Zähigkeit, die Quellung und die hohe Viscosität seiner Lösungen.* Diese Molekülassoziationen verändern sich aber mit *der Konzentration.* In ganz verdünnter Lösung sind die Einzelmoleküle stark solvatisiert als primäre Kolloidteilchen gelöst.

Digitized by Google

Zum Unterschied von K. H. Meyer betrachten wir also die hochmolekularen Substanzen genau so aus Molekülen aufgebaut, wie die niedermolekularen; nur daß diese Moleküle infolge ihrer Größe besonders starke zwischenmolekulare Kräfte besitzen und daß dadurch die charakteristischen Eigenschaften der Hochmolekularen bedingt werden. *Wir haben einen kontinuierlichen Übergang zwischen hochmolekularen und niedermolekularen Substanzen.* Gerade in der Reihe der Polyprene lassen sich Produkte von verschiedenem Durchschnitts-Molekulargewicht und den verschiedensten Eigenschaften herstellen: das Anfangsglied ist das Isopren, das Endglied der Kautschuk, mit dem Durchschnitts-Molekulargewicht von etwa 100000. Zwischenglieder sind die Verkrakungsprodukte. Ein besonderes Aufbauprinzip, den micellaren Charakter der Hochpolymeren, lehnen wir ab, weil dadurch dieser Zusammenhang der Hochpolymeren mit den einfachen organischen Verbindungen unterbrochen wird. *Beim größten und beim kleinsten Molekül haben wir dasselbe Aufbauprinzip — nämlich eine Bindung der Atome im Molekül durch normale Covalenzen.*

Wenn wir also die Annahme K. H. Meyers und H. Marks nicht für richtig halten, daß beim Kautschuk Micellen vorliegen (dabei geht aus den Ausführungen dieser Autoren nicht klar hervor, ob sie Micellen im Sinne Nägelis oder Micellen mit elektrischer Ladung im Auge haben), so möchten wir damit nicht allgemein das Auftreten von Micellen im Sinne Nägelis auch in Lösung verneinen. Z. B. ist die Cellulosefaser aus Krystalliten und amorpher Substanz aufgebaut. Bei den Krystalliten sind die Fadenmoleküle durch Krystallgitterkräfte stärker zusammengehalten, als die amorphe Substanz, deren Moleküle lediglich durch van der Waalssche Kräfte in Beziehung stehen. Ein Lösungsmittel könnte also hier und in ähnlichen Fällen die amorphe Substanz herauslösen, während für die Molekülgitterkräfte das Lösungsvermögen nicht ausreicht. Dann könnten die Krystallite auch in Lösung als Einheiten erscheinen.

Digitized by Google

VIII. Bau der Kautschuk- und der Guttaperchamoleküle.

Durch die Annahme, daß in den Kautschukmolekülen etwa 1000 Isoprenreste durch normale Valenzen gebunden sind, ist natürlich die Konstitutionsaufklärung nicht beendet, und der tiefgreifende Unterschied zwischen Kautschuk und Guttapercha nicht erklärt, auch nicht durch die weitere Annahme, daß das Guttaperchamolekül nicht die Länge des Kautschukmoleküls hat, also daß dort eventuell etwa 3—500 Isoprenmoleküle die Kette bilden. Es bleibt nämlich unverständlich, daß die Abbauprodukte des Kautschuks und der Guttapercha, die beim Erhitzen entstehen, ein verschiedenes Aussehen haben, daß dagegen die Abbauprodukte, die beim gewaltsamen Eingriff der Cyclisierung in Tetralin sich bilden, gleiche Beschaffenheit haben. Man könnte denken, daß die Endvalenzen anders besetzt sind, doch reicht diese Annahme hier nicht aus, denn die Endvalenzen können lediglich das chemische Verhalten modifizieren, haben aber bei so langen Molekülen keinen bemerkbaren Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften. Z. B. sind bei einer genügend langen Paraffinkette die physikalischen Eigenschaften ungefähr gleich, ob ein Alkohol, ein Kohlenwasserstoff oder eine Säure vorliegt; also ein Paraffin $C_{30}H_{62}$ unterscheidet sich kaum im Aussehen vom Alkohol $C_{30}H_{61}O$ oder der Säure $C_{30}H_{60}O_2$. Über die Besetzung der Endvalenzen bei Kautschuk und Guttapercha läßt sich heute noch nichts sagen. Dazu sind die Untersuchungsmethoden hier noch nicht ausreichend.

Früher hatte der eine von uns die Hypothese ausgesprochen, das Kautschukmolekül sei so groß, daß schon bei gewöhnlicher Temperatur ein Verkraken erfolge. Dann sollten dreiwertige Kohlenstoffatome auftreten.[1])

Dieser Zerfall der Kette wurde mit der Dissoziation des Hexaphenyläthans in Triphenylmethyl verglichen. Beim eukolloiden kautschukähnlichen Polystyrol wurde diese

[1]) Vgl. Kautschuk 1925, Heft 1 u. 2; Z. Ang. 38, 226 (1925).

Digitized by Google

Frage eingehend von P. Garbsch[1]) studiert. Diese Annahme ist hier nicht haltbar und muß deshalb wahrscheinlich auch beim Kautschuk fallen gelassen werden. G. Scheibe und R. Pummerer[2]) glaubten diese Annahme durch Bestimmung des Absorptionsspektrums widerlegen zu können, da die charakteristischen Absorptionsbanden des dreiwertigen Kohlenstoffs beim Kautschuk nicht zu beobachten waren. Diese Beweisführung ist hier nicht gültig, denn nach der obigen Annahme käme auf etwa 500 Isoprenreste 1 Methylkohlenstoff. In solch starker Verdünnung können die Absorptionsbanden nicht mehr nachweisbar sein. Der endgültige Entscheid wird hier wie beim Polystyrol durch chemische Untersuchungen erfolgen müssen.

In den Polystyrolen liegen hochmolekulare Ringe vor. Man kann annehmen, daß gleiches beim Kautschuk der Fall ist. In der Guttapercha sind dann gerade Kohlenstoffketten vorhanden. Diese Annahmen können weitgehend die Beobachtungen bei der Verkrakung erklären. Durch Spaltung eines Ringes entstehen durch Absättigung der zwei ungesättigten Valenzen kleinere Ringe. Deshalb haben die Abbauprodukte des Kautschuks kautschukähnliche Eigenschaften. Bei dem Verkraken eines Fadenmoleküls bilden sich kürzere Fadenmoleküle, die wieder ähnliche physikalische Eigenschaften, wie das ursprüngliche Produkt haben.

Guttapercha ist auf alle Fälle symmetrischer gebaut als Kautschuk. Dies zeigt sich daran, daß sie viel leichter als letzterer krystallisiert. Schon in ungedehntem Zustand sind die Moleküle hier gittermäßig geordnet.[3]) Beim Kautschuk erfolgt die Anordnung der Moleküle in einem Gitter nach Untersuchungen von J. R. Katz erst nach starkem Zug. Die Fadenmoleküle können sich leichter gittermäßig anordnen, als die sehr großen Ringe des Kautschuks. Ver-

---

[1]) Über die Arbeit von P. Garbsch wird demnächst berichtet.
[2]) B. 60, 2163 (1927).
[3]) Vgl. George L. Clark, Ind. eng. Chem. 18, 1131 (1926); vgl. C. Hauser, Kautschuk 3, 17 u. 228 (1927).

Digitized by Google

gleicht man letztere mit Gummiringen, so erfolgt Parallellagerung erst bei der Streckung.

Es können aber auch noch weitere Faktoren mitwirken. Infolge der Doppelbindung sind *cis-* und *trans*-Stellungen möglich. In der Guttapercha könnte eine *cis*-Modifikation vorliegen, während Kautschuk eine *trans*-Modifikation darstellen könnte.

So läßt es sich erklären, daß es nicht ohne weiteres gelingt, Kautschuk in Guttapercha überzuführen, *sondern daß Kautschuk und Guttapercha und ihre Abbauprodukte zwei verschiedene polymer-homologe Reihen bilden, die bisher unbekannte Unterschiede im Aufbau haben.* Erst bei der Cyclisierung erfolgt eine so tiefgreifende Veränderung der Moleküle, daß aus Kautschuk und Guttapercha identische Produkte entstehen.

Versuchsteil.

Methodisches.

1. *Reinigung, Trocknung und Aufbewahrung der Produkte.*

Es handelt sich bei den Abbauprodukten von Kautschuk und Guttapercha um Gemische von polymer-homologen Verbindungen, deren Reinigung durch drei bis viermaliges Lösen in Benzol und Wiederausfällen mit Methylalkohol gelingt. In den Mutterlaugen verblieb in der Regel nur eine geringe Menge Substanz, ein Zeichen, daß nicht etwa durch Abbau niedermolekulare, in Methylalkohol leicht lösliche Produkte entstanden sind. Die Reinheit der Substanz wurde durch Analyse geprüft; dabei ist zu beachten, daß bei den amorphen Produkten das Lösungsmittel um so fester absorbiert ist, je höher molekular sie sind. Deshalb trockneten wir alle Substanzen in einem Hochvakuum von etwa 0,01 mm bei 30° bis zur Gewichtskonstanz. Das Trocknen dauert um so länger, je höher molekular die Substanz ist und weiter hängt es auch von der Verteilung ab. Das folgende Beispiel zeigt die Trocknung eines pulverisierten Cyclokautschuks vom Molekulargewicht 5000.

Digitized by Google

Im Wasserstrahlvakuum vorgetrocknet: 14,6883 g.

Tag	1	2	3	4	5
Gew.	14,6791	14,6777	14,6767	14,6760	14,6760

Bei schmierigen Abbauprodukten oder Eukolloiden wie Kautschuk selbst dauert das Trocknen mindestens die doppelte Zeit.

Sämtliche Produkte wurden in einem mit Kohlensäure gefüllten Exsiccator über Phosphorpentoxyd aufgehoben. Bei diesen Arbeiten muß Sauerstoff ausgeschlossen werden, da die Produkte sehr autoxydabel sind. In der Regel wurde in Kohlendioxydatmosphäre gearbeitet. Bei diesen amorphen Gemischen ist es schwer, ein Kriterium für Reinheit zu geben. Als rein kann man solche Substanzen bezeichnen, wenn sie nur Glieder der polymerhomologen Reihe enthalten, nicht also Verbindungen anderer Zusammensetzung, also z. B. Autoxydationsprodukte. Die Reinheit solcher Substanzen wurde durch Analyse geprüft.

2. *Verflüssigungspunkt, Löslichkeit und Viscosität.*

Die Verflüssigungspunkte[1]) bzw. Sinterungspunkte sind bei diesen hochpolymeren Stoffen sehr unscharf, doch können sie im Zusammenhang mit anderen Eigenschaften als Charakteristikum dienen.

Sämtliche Abbauprodukte lösen sich in denselben Lösungsmitteln wie Kautschuk und Guttapercha und wie Isopren, also in Benzol, Chloroform usw. Sie sind unlöslich in Alkohol und schwer löslich in Petroläther. In Äther lösen sich die Abbauprodukte viel leichter als die Ausgangsmaterialien; die niedermolekularen Abbauprodukte lösen sich ziemlich rasch ohne Quellung. Je höher molekular die Abbauprodukte sind, um so langsamer tritt die Lösung ein. Quellung vor der Lösung beobachtet man nur bei Produkten, deren Molekulargewicht über 10000 ist.[2]) Um

[1]) Wir sprechen bei diesen amorphen Substanzen von Verflüssigungspunkten bzw. -intervallen, da es sich hier nicht um einen eigentlichen Schmelzpunkt wie bei den krystallisierten Stoffen handelt.

[2]) Es soll genauer untersucht werden, von welcher Molekülgröße an bei diesen Kohlenwasserstoffen Quellung erfolgt.

Digitized by Google

die Gemische von Polymer-homologen in einzelne Fraktionen zu trennen, wurde mit Äther extrahiert, und zwar wurde hier einheitlich in folgender Weise verfahren: 1 bis 10 g der Substanz wurden mit der zehnfachen Menge Äther versetzt, 1 Stunde geschüttelt, abfiltriert und mit der gleichen Menge Äther ausgewaschen. So wurde eine ätherlösliche und eine ätherunlösliche Fraktion erhalten.

Die Viscositätsmessungen wurden in dem von Wehrli[1]) veränderten Ostwaldschen Viscosimeter bei 20° ausgeführt. Diese Messungen dienten dazu, die Substanzen zu vergleichen und zu charakterisieren. Da es sich nur um Vergleichswerte handelt, wurden nur die Auslaufszeiten in Sekunden angegeben, da immer in demselben Viscosimeter gearbeitet wurde. Bei der Bestimmung der relativen Viscosität $\eta = \frac{t_1 s_1}{t_L s_L}$ (t_L bzw. t_1 sind die Ausflußzeiten der Lösung bzw. des Lösungsmittels in Sekunden, s_1 bzw. s_L die spezifischen Gewichte der Lösung bzw. des Lösungsmittels), wurden die spezifischen Gewichte nicht berücksichtigt, da sie sich nur wenig voneinander unterscheiden. Bei der Untersuchung der Viscositätsänderung ist der Quotient der relativen Viscosität

$$\frac{\eta_1 \text{ relative Viscosität } \textit{vor} \text{ dem Erhitzen}}{\eta_2 \text{ relative Viscosität } \textit{nach} \text{ dem Erhitzen}} = \frac{t_1}{t_2}$$

von Wichtigkeit. Jeder Wert wurde 4—5 mal bestimmt und der Mittelwert angegeben. Die einzelnen Messungen unterscheiden sich um Bruchteile einer Sekunde. Die Genauigkeit der Methode beträgt mindestens 1 Proc. und ist besonders geeignet, um hochpolymere Stoffe zu charakterisieren. Genaue Viscositätsbestimmungen nach den Angaben von W. R. Hess[2]) bei verschiedenen Drucken sollen noch ausgeführt werden.

3. *Molekulargewichtsbestimmungen.*

Nach der Gefrierpunktsmethode lassen sich Molekulargewichte bis höchstens 8—10000 bestimmen. Liegen die Werte noch höher, so sind die Depressionen so klein, daß die Bestimmungen nicht mehr zuverlässig sind. Aber auch bei Molekulargewichten in der Größe von 8—10000 sind die Werte schwankend, doch läßt sich ohne weiteres feststellen, ob es sich um Produkte vom Durchschnitts-Mole-

[1]) Dissertation Zürich 1926.
[2]) Kolloidztschr. 27, 154 (1920).

Digitized by Google

kulargewicht 5000, 7000 oder 10000 handelt. Bei den Bestimmungen wurde ein Beckmann-Thermometer benutzt, das in $^2/_{1000}{}^0$ eingeteilt war. Die Einstellung des Thermometers wurde durch Klopfen erleichtert und der höchste Punkt abgelesen. Jede Messung wurde so sechsmal wiederholt. Es ist darauf zu achten, daß der Raum, in dem die Bestimmung stattfindet, möglichst temperaturkonstant ist. Die Substanzen sind peinlichst zu reinigen und vor allem zu trocknen, da geringe Mengen von niedermolekularen Verunreinigungen sehr starken Einfluß bei den Molekulargewichtsbestimmungen haben, im Gegensatz zu den Viscositätsmessungen, wo solche Spuren nicht bemerkt werden.

Als Beispiel sei die Molekulargewichtsbestimmung eines Cyclokautschuks angeführt, um die Genauigkeit der Methode zu zeigen. Reines Benzol:

$T = 5{,}408;\ 5{,}409;\ 5{,}409;\ 5{,}410;\ 5{,}409;\ 5{,}408.$

Im Mittel: 5,409.

Einwage I: 0,2139 g.

$T_1 = 5{,}379;\ 5{,}384;\ 5{,}383;\ 5{,}385;\ 5{,}385;\ 5{,}383.$

Im Mittel: 5,383.

$\Delta = 0{,}026 \quad M = 2395$ abgerundet $M = 2400$.

Einwage I + II: 0,3461 g.

$T_2 = 5{,}373;\ 5{,}369;\ 5{,}369;\ 5{,}369;\ 5{,}368;\ 5{,}369.$

Im Mittel: 5,369.

$\Delta = 0{,}040 \quad M = 2519$ abgerundet $M = 2500$.

Einwage I + II + III: 0,5730 g.

$T_3 = 5{,}339;\ 5{,}340;\ 5{,}342;\ 5{,}348;\ 5{,}340;\ 5{,}340.$

Im Mittel: 5,340.

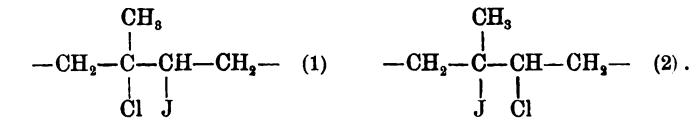
$\Delta = 0{,}069 \quad M = 2417$ abgerundet $M = 2400$.

4. *Bestimmung der Anzahl der Doppelbindungen.*

Die Methode, Brom an Doppelbindungen anzulagern und den Endpunkt durch Tüpfelprobe auf Jodkalistärkepapier festzustellen, ist aus zwei Gründen sehr ungenau: 1. Der Endpunkt ist unscharf, 2. der gebildete Bromwasserstoff wird nicht berücksichtigt. In einigen Fällen wurde die Titration mit Brom unter gleichzeitiger Bestimmung

Digitized by Google

des gebildeten Bromwasserstoffs nach den Vorschriften von Mc Ilhiney[1]) angewandt. Es tritt nämlich neben Addition auch Substitution ein und schließlich auch eine Cyclisierung des entstandenen Dibromids, wie in einer demnächst erscheinenden Arbeit[2]) gezeigt wird. Eine genaue Bestimmung der Anzahl der Doppelbindung ist also nicht möglich, hauptsächlich nicht bei Cycloprodukten. Genauere Werte erhält man durch Titration mit Chlorjod.[3]) Nach Arbeiten von Markownikow[4]) lagert sich das Chlorjod hauptsächlich nach dem Schema 1 an:



(1) (2).

Da das Chlor fester haftet als das Brom und Jod, wird hier die Abspaltung von Chlorwasserstoff unter Cyclisierung schwerer erfolgen, als die vom Bromwasserstoff. In der Tat beobachtet man bei der Titration von Kautschuk und Guttapercha nur eine ganz minimale Entwicklung von Halogenwasserstoff, so daß eine quantitative Bestimmung der Doppelbindungen hier sehr wohl möglich ist. Will man aber die Zahl der Doppelbindungen in cyclisierten Produkten bestimmen, so erhält man auch mit Chlorjod starke Abspaltung von Halogenwasserstoff. Da man aber nicht feststellen kann, ob dieser Halogenwasserstoff durch Substitution oder durch nachträgliche Cyclisierung des addierten Halogens entstanden ist, so ist eine genaue Bestimmung der Anzahl der Doppelbindungen im cyclisierten Produkt nicht durchführbar. Soviel ergibt sich aus den vorhandenen Untersuchungen, daß man die Cyclisierung von Polyprenen gerade dadurch erkennen kann, daß auch bei Einwirkung von Chlorjod starke Halogenwasserstoff-Ab-

[1]) Am. Soc. 21, 1087 (1899); vgl. auch Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung S. 960.

[2]) Unveröffentlichte Arbeit von H. Thron.

[3]) Ind. eng. Chem. 19, 531 (1926).

[4]) Lehrbuch der organischen Chemie von Meyer u. Jacobson Bd. I, S. 828.

Digitized by Google

spaltung erfolgt. Die nachfolgenden Analysen sind so berechnet, daß einmal angenommen wird, sämtlicher Halogenwasserstoff entstamme der Cyclisierung und weiter sämtlicher sei durch Substitution entstanden. Da die nach beiden Arten berechneten Werte stark differieren, zeigt sich, daß eine große Unsicherheit in der Bestimmung der Zahl der Doppelbindungen besteht. Wenn man annimmt, daß bei der Autoxydation die Doppelbindungen sämtlich durch Sauerstoff abgesättigt sind, dann müßten Cycloprenprodukte pro 5—8 Isoprene eine Doppelbindung enthalten, und dann wäre in vielen Fällen etwa die Hälfte des Halogenwasserstoffs durch Cyclisierung, die Hälfte durch Substitution entstanden.

Ausgangsmaterialien.

1. *Rohkautschuk.* Für die Cyclisierungsversuche verwandten wir ungereinigten Heveaplantagen-Kautschuk. Dieser Kautschuk hat folgende Zusammensetzung:

C 87,32 H 11,61 N 1,29.

Aus dem Stickstoffgehalt können wir auf etwa 5 Proc. Eiweiß schließen. Bei der Cyclisierung mit Zink und Salzsäure werden die Eiweißstoffe abgebaut. Die Cycloprodukte sind stets stickstoff-frei und analysenrein.

Der Rohkautschuk hat folgende Eigenschaften:

a) Viscosität: Benzol $t = 42$ sec.

$^1/_4$ molar: etwa 20000 sec. $^1/_{10}$ molar: 1165 sec.

b) Anzahl der Doppelbindungen:

I. 0,1060 g Subst. verbrauchten 0,3848 g J. Als HJ 0,0049 g J.
HJ durch Substitution: 94,9 Proc. Doppelbindungen.
HJ „ Cyclisierung: 97,3 „ „

II. 0,1005 g Subst. verbrauchten 0,3614 g Jod. Als HJ 0,0044 g J.
HJ durch Substitution: 94,1 Proc. Doppelbindungen.
HJ „ Cyclisierung: 96,4 „ „

2. *Reinkautschuk.* Für die Erhitzungsversuche verwandten wir nach Angaben von Pummerer[1]) gereinigten Kautschuk. Das Rühren des Latex erwies sich als unnötig.

[1]) Pummerer u. Pahl, B. 60, 2152 (1927).

Digitized by Google

Wir reinigten den Latex in einer Flasche, die öfters umgeschüttelt wurde.

Der gereinigte Kautschuk gibt folgende Analysenwerte[1]):

3,778, 4,000 mg Subst.: 12,220, 12,940 mg CO_2, 4,100, 4,290 mg H_2O.

$(C_5H_8)_x$ Ber. C 88,15 H 11,85
Gef. „ 88,21, 88,21 „ 12,11, 12,00.

Der Reinkautschuk hat folgende Eigenschaften:

a) Viscosität:

$^1/_4$ molar: 1200 sec. $^1/_{10}$ molar: 278 sec.

b) Molekulargewicht:

Eine Depression ließ sich in Benzol nicht feststellen.

c) Anzahl der Doppelbindungen:

I. 0,1238 g Subst. verbrauchten 0,4583 g J. Als HJ 0,0022 g J.
HJ durch Substitution: 98,3 Proc. Doppelbindungen.
HJ „ Cyclisierung: 99,3 „ „

II. 0,1015 g Subst. verbrauchten 0,3777 g J. Als HJ 0,0022 g J.
HJ durch Substitution: 98,6 Proc. Doppelbindungen.
HJ „ Cyclisierung: 99,8 „ „

3. *Guttapercha.* Zur Verwendung gelangte eine Blatt-Guttapercha, die von der Firma Lonstroff in Aarau geliefert wurde. Nach Auskunft der Norddeutschen Seekabelwerke ist es außerordentlich schwer, zu entscheiden[2]), ob bei verarbeiteten Produkten Guttapercha oder Balata vorliegt. Nach unseren heutigen Untersuchungen können wir dieses bestätigen. Balata und Guttapercha sind außerordentlich ähnlich, unterscheiden sich aber sehr stark vom Kautschuk.

Die Guttapercha war stark verunreinigt. 100 g Guttapercha wurden in 2 Liter Tetrachlorkohlenstoff durch Schütteln gelöst. Die tiefbraune Flüssigkeit wurde zuerst durch Glaswolle filtriert und dann solange zentrifugiert, bis die Flüssigkeit völlig klar wurde und sich die Verunreinigungen auf der Oberfläche abschieden, was oft Tage

[1]) Diese und fast alle weiteren Analysen wurden von Frl. Thaler ausgeführt.

[2]) Wir möchten auch an dieser Stelle den Norddeutschen Seekabelwerken A.-G. Nordenham unseren verbindlichsten Dank für ihre freundliche Auskunft aussprechen.

Digitized by Google

in Anspruch nahm. Dann wurde die abgeheberte Flüssigkeit nochmals durch ein Soxhletfilter filtriert. Die nun völlig klare Flüssigkeit ließen wir in etwa die sechsfache Menge Methylalkohol einfließen, und erhielten so die Guttapercha als weiße, kaum dehnbare Masse von celluloseähnlichem Aussehen. Sie ist ein reines Produkt von der Zusammensetzung $(C_5H_8)_x$. Es handelt sich um ein polymer-homologes Gemisch verschieden großer Moleküle.[1])

Verbrennung:

0,1098 g, 5,682 mg Subst.: 0,3555 g, 17,89 mg CO_2, 0,1155 g, 5,77 mg H_2O.

$(C_5H_8)_x$	Ber.	C 88,15	H 11,85
	Gef.	„ 88,30, 87,85	„ 11,80, 11,64.

Die gereinigte Guttapercha hat folgende Eigenschaften:

a) Viscosität: Benzol $t = 42$ sec.

$^1/_4$ molar: 235 sec. $^1/_{10}$ molar: 102 sec.

b) Molekulargewicht.

In Benzol ließ sich keine Depression feststellen.

c) Anzahl der Doppelbindungen.

I. 0,1020 g Subst. verbrauchten 0,3856 g J. Als HJ 0,0098 g J.
HJ durch Substitution: 96,2 Proc. Doppelbindungen.
HJ „ Cyclisierung: 101,4 „ „

II. 0,0539 g Subst. verbrauchten 0,2032 g J. Als HJ 0,0040 g J.
HJ durch Substitution: 97,1 Proc. Doppelbindungen.
HJ „ Cyclisierung: 101,1 „ „

I. Teil: Erhitzungsversuche.

Arbeitsvorschrift: Eine 1-proc. Lösung von Rohkautschuk, gereinigtem Kautschuk und gereinigter Guttapercha wurde in einem Kolben mit Glasschliff und Gaseinleitungsrohr unter dauerndem Rühren und Durchleiten von CO_2 zum Sieden erhitzt. Aus der siedenden Flüssigkeit wurde von Zeit zu Zeit eine Probe von etwa 10 ccm entnommen. Der Versuch wurde so lange fortgesetzt, bis die Viscosität konstant blieb.

[1]) Über die Trennung eines solchen Produktes in einzelne Fraktionen wird später berichtet.

Digitized by Google

Erhitzungsversuche in Tetralin (206,5°).

Rohkautschuk.

Dauer des Erhitzens:	Auslaufzeit t in sec	η
Tetralin	125	1
Vor dem Sieden . . .	t_1 = 12420	η_1 etwa 100
1 Stunde	900	7,20
24 Stunden	224	1,79
48 „	192	1,53
96 „	160	1,28
168 „	154	1,23
348 „	t_2 = 151	η_2 = 1,21

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1}{t_2} = 82{,}78\,.$$

Die abgebauten Produkte des Rohkautschuks wurden in keinem Fall weiter verarbeitet, da es sich immer um schmierige Produkte handelte.

Reinkautschuk.

Dauer des Erhitzens	Auslaufzeit t in sec	η
Tetralin	125	1
Vor dem Sieden. . . .	t_1 = 945	η_1 = 7,54
72 Stunden	158	1,26
144 „	152	1,22
192 „	t_2 = 152	η_2 = 1,22

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1}{t_2} = 6{,}21\,.$$

Aufarbeitung des abgebauten Produktes:

Beim Einfließenlassen in Methylalkohol entstehen kolloide Lösungen, aus denen der Kohlenwasserstoff schwer zu isolieren ist. Deshalb wurde das Tetralin mit Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand in Benzol aufgenommen und das Benzol wieder auf dem Wasserbad abdestilliert. Der zurückbleibende ölige Körper wurde in einer Mischung von Benzol und Äther gelöst und in eine Flasche mit Methylalkohol gegossen, die danach 24 Stunden ge-

Digitized by Google

schüttelt wurde. Dabei schied sich der in Methylalkohol unlösliche Teil des Abbauproduktes an den Wänden ab, der wieder in Benzol aufgenommen wurde und daraus durch Abdampfen als braunes dickes Öl gewonnen wurde. Die Mutterlauge wurde eingedampft, und es hinterblieb ein braunes Öl. Das unfraktionierte, methylalkohol-lösliche und unlösliche Produkt wurde nun im Hochvakum getrocknet. Wir erwärmten dabei auf 80—90°; es ließ sich auch nach dreiwöchentlichem Erhitzen keine vollkommene Gewichtskonstanz erreichen. Die Substanz nahm täglich um 1 mg ab. Es destillierten niedermolekulare Bestandteile ab; ev. trat Zersetzung dadurch ein, daß die Substanz etwas autoxydiert war.

Die Analysenwerte stimmen nicht ganz mit der Theorie überein. Es ist trotz des Durchleitens von Kohlensäure Autoxydation eingetreten, und bei früheren Versuchen wurde beobachtet, daß autoxydierter Kautschuk beim Erhitzen im Vakuum flüchtige Bestandteile abgibt.[1])

Verbrennung:

3,836, 3,896 mg Subst.: 12,260, 12,460 mg CO_2, 3,950, 4,090 mg H_2O.

$(C_5H_8)_x$	Ber. C 88,15	H 11,85	
	Gef. „ 87,16, 87,22	„ 11,52, 11,80.	

Guttapercha.

Dauer des Erhitzens	t in sec	η
Tetralin	125	1
Vor dem Sieden . . .	$t_1 = 366$	$\eta_1' = 2{,}93$
24 Stunden	252	2,02
48 „	205	1,64
72 „	198	1,58
264 „	166	1,33
504 „	158	1,26
552 „	$t_2 = 158$	$\eta_2 = 1{,}26$

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1}{t_2} = 2{,}32\,.$$

[1]) Vgl. 13. Mitteilung, B. **61**, 2593 (1928).

Digitized by Google

Ausfällung des abgebauten Produktes:

Die Lösung wurde in Methylalkohol gegossen und geschüttelt. Es schied sich ein feines, weißes Pulver ab, das durch zwei bis dreimaliges Umfällen gereinigt wurde. Dieses Pulver sintert bei etwa 55° und schmilzt bei etwa 60°.

3,906, 3,907 mg Subst.: 12,590, 12,620 mg CO_2, 4,090, 4,100 mg H_2O.

$(C_5H_8)_x$	Ber.	C 88,15	H 11,85
	Gef.	„ 87,91, 88,10	„ 11,72, 11,68.

1. Löslichkeit (Tetralinprodukte).

	in Methylalkohol	in Äther
Kautschuk	zu etwa 20 Proc.	zu etwa 95 Proc.
Guttapercha	„ „ 3 „	„ „ 20 „

2. Viscositätsmessungen (Tetralinprodukte).

	1 molar	$^1/_2$ molar	$^1/_4$ molar
Kautschuk (CH_3OH unlösl.) . .	96,5 sec	65,5 sec	53,3 sec
Guttapercha	181 „	90,8 „	63,3 „
Kautschuk (unfrakt.)	70,3 „	54,9 „	48,8 „
„ (unverändert) . . .	— „		1200 „
Guttapercha (unverändert) . .	5288 „	674	235 „
reines Benzol		42,0 „	

3. Molekulargewichtsbestimmungen (Tetralinprodukte).

Die Substanz wurde in 17,52 g Benzol gelöst.

Kautschuk (CH_3OH unlösl.):

a) 0,1688 g Subst.: $\Delta = 0{,}015°$ $M = 3300$
b) 0,2785 g „ $\Delta = 0{,}023°$ $M = 3500$

Guttapercha:

a) 0,2225 g Subst.: $\Delta = 0{,}010°$ $M = 6500$
b) 0,3714 g „ $\Delta = 0{,}017°$ $M = 6400$
c) 0,4186 g „ $\Delta = 0{,}019°$ $M = 6400$

4. Doppelbindungen (Tetralinprodukte).

Kautschuk (CH_3OH unlösl.):

a) 0,1289 g Subst. verbrauchten 0,4153 g J. Als HJ 0,0214 g J.
HJ durch Substitution: 77,5 Proc. Doppelbindungen.
HJ „ Cyclisierung: 86,4 „ „

b) 0,1027 g Subst. verbrauchten 0,3372 g J. Als HJ 0,0218 g J.
HJ durch Substitution: 77,0 Proc. Doppelbindungen.
HJ „ Cyclisierung: 88,0 „ „

Es handelt sich also um schwach cyclisierte Produkte.

Digitized by Google

Guttapercha:

0,1931 g Subst. verbrauchten 0,3736 g Br. Als HBr 0,0969 g Br.

HBr durch Substitution: 39,5 Proc. Doppelbindungen.
HBr „ Cyclisierung: 82,5 „ „

Es handelt sich also, soweit man aus dieser Titration schließen kann, um ein schwach cyclisiertes Produkt.

Erhitzungsversuche in Xylol (142°).

Rohkautschuk.

Dauer des Erhitzens	t in sec	η
Vor dem Sieden . . .	43,0	1
Xylol	t_1 = 4332	η_1 etwa 100
24 Stunden	230	5,35
72 „	219	5,10
96 „	213	4,95
144 „	187	4,35
252 „	135	3,13
492 „	t_2 = 132	η_2 = 3,06

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1}{t_2} = 32{,}6\,.$$

Reinkautschuk.

Dauer des Erhitzens	t in sec	η
Xylol	43,0	1
Vor dem Sieden . . .	t_1 = 324	η_1 = 7,53
72 Stunden	58,0	1,35
120 „	55,7	1,30
168 „	54,5	1,27
216 „	t_2 = 53,9	η_2 = 1,25

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1}{t_2} = 6{,}01\,.$$

Ausfällung des abgebauten Produktes.

Dieses wurde genau so vorgenommen wie bei dem abgebauten Kautschuk aus Tetralin.[1]) Wir erhielten hier auch drei Fraktionen eines gelben, hochviscösen Öls: unfraktioniert, methylalkohollöslich, in Methylalkohol unlöslich. Trotz dreiwöchentlichen Trocknens bei 80

[1]) Vgl. S. 38.

Digitized by Google

bis 90° im Hochvakuum ließ sich auch hier keine Gewichtskonstanz erreichen.

Verbrennung:

4,097, 3,468 mg Subst.: 13,010, 11,060 mg CO_2, 4,270, 3,680 mg H_2O.

$(C_5H_8)_x$	Ber. C 88,15	H 11,85	
	Gef. „ 86,60, 86,98	„ 11,66 (unfrakt.), 11,88 (CH_3OH, unlösl.).	

Trotz des Durchleitens von Kohlensäure ist Autoxydation eingetreten.

Guttapercha.

Dauer des Erhitzens	t in sec	η
Xylol	43,0	1
Vor dem Sieden . . .	$t_1 = 121$	$\eta_1 = 2{,}82$
24 Stunden	72,9	1,70
48 „	69,1	1,61
72 „	64,3	1,50
348 „	$t_2 = 50{,}7$	$\eta_2 = 1{,}18$

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1}{t_2} = 2{,}39.$$

Ausfällung des abgebauten Produkts:

Durch Einfließen in Methylalkohol erhält man ein weißes Pulver, das bei etwa 40° sintert und bei etwa 45° schmilzt.

0,1953, 0,1436 g Subst.: 0,6303, 0,4629 g CO_2, 0,2059, 0,1508 g H_2O.

$(C_5H_8)_x$	Ber. C 88,15	H 11,85	
	Gef. „ 88,02, 87,92	„ 11,80, 11,75.	

1. Löslichkeit (Xylolprodukte),

	in Methylalkohol	in Äther
Kautschuk	zu etwa 5 Proc.	zu etwa 90 Proc.
Guttapercha	unlöslich	„ „ 90 „

2. Viscositätsmessungen (Xylolprodukte).

	1 molar	$^1/_2$ molar	$^1/_4$ molar
Kautschuk unfraktioniert . .	119 sec	69,8 sec	54,2 sec
Guttapercha	97,4 „	62,7 „	50,4 „
Kautschuk (CH_3OH unlöslich)	121 „	70,5 „	54,4 „
Kautschuk unverändert . .	—	—	1200 „
Guttapercha unverändert . .	5288 „	674 „	235 „
Reines Benzol		42,0 „	

Digitized by Google

3. Molekulargewichtsbestimmungen (Xylolprodukte).
Die Substanz wurde in 17,52 g Benzol gelöst.

Kautschuk unfraktioniert:

a) 0,1284 g Subst.: $\Delta = 0{,}009^0$ $M = 4200$
b) 0,2495 g „ $\Delta = 0{,}017^0$ $M = 4300$.

Guttapercha:

a) 0,3052 g Subst.: $\Delta = 0{,}037^0$ $M = 2400$
b) 0,1994 g „ $\Delta = 0{,}021^0$ $M = 2800$
c) 0,1916 g „ $\Delta = 0{,}020^0$ $M = 2800$.

4. Doppelbindungen (Xylolprodukte).

Kautschuk unfraktioniert:

0,1109 g Subst. verbrauchten 0,3990 g J. Als HJ 0,0151 g J.
HJ durch Substitution: 89,1 Proc. Doppelbindungen.
HJ „ Cyclisierung: 96,5 „ „

Kautschuk (CH_3OH unlöslich):

0,1333 g Subst. verbrauchten 0,4807 g J. Als HJ 0,0100 g J.
HJ durch Substitution: 92,7 Proc. Doppelbindungen.
HJ „ Cyclisierung: 96,7 „ „
Die Produkte sind nicht cyclisiert.

Guttapercha:

0,2232 g Subst. verbrauchten 0,5752 g Br. Als HBr 0,0589 g Br.
HBr durch Substitution: 87 Proc. Doppelbindungen.
HBr „ Cyclisierung: 111 „ „

Diese Verbindung ist also, nach der allerdings sehr ungenauen Titration zu urteilen, nicht cyclisiert.

Erhitzungsversuche in Toluol (110°).

Rohkautschuk.

Dauer des Erhitzens	t in sec	η
Toluol	40,0	1
Vor dem Sieden . . .	$t_1 = 4013$	η_1 etwa 100
24 Stunden	978	24,5
48 „	864	21,6
72 „	735	18,4
192 „	685	17,1
240 „	605	15,1
312 „	$t_2 = 605$	$\eta_2 = 15{,}1$

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1}{t_2} = 6{,}6\,.$$

Digitized by Google

Reinkautschuk.

Dauer des Erhitzens	t in sec	η
Toluol	40,0	1
Vor dem Sieden. . .	$t_1 = 304$	$\eta_1 = 7{,}62$
24 Stunden	153	3,83
72 „	110	2,75
144 „	108	2,70
240 „	$t_2 = 108$	$\eta_2 = 2{,}70$

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1}{t_2} = 2{,}81\,.$$

Ausfällung des abgebauten Produktes:

Durch Einfließenlassen in Methylalkohol erhält man eine gelbe durchsichtige Substanz. Nach dreiwöchentlichem Trocknen wurde Gewichtskonstanz im Hochvakuum erreicht.

4,044 mg Subst.: 12,810 mg CO_2; 4,240 mg H_2O.

$(C_5H_8)_x$	Ber.	C 88,15	H 11,85
	Gef.	„ 86,39	„ 11,73.

Es ist trotz Durchleitens von Kohlensäure Autoxydation eingetreten. Nach dreiwöchentlichem Stehen an der Luft ist die Autoxydation fortgeschritten, die Substanz hat dann folgende Zusammensetzung:

C 85,83 H 11,48.

Guttapercha.

Dauer des Erhitzens	t in sec	η
Toluol	40,0	1
Vor dem Sieden. . .	$t_1 = 112$	$\eta_1 = 2{,}8$
24 Stunden	112	2,8
96 „	112	2,8
144 „	$t_2 = 113$	$\eta_2 = 2{,}8$

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1}{t_2} = 1.$$

Man sieht also, daß sich die Viscosität einer Guttaperchalösung in Toluol durch tagelanges Sieden nicht ändert. Beim Ausfällen der 144 Stunden erhitzten Lösung erhält man unveränderte Guttapercha zurück.

Digitized by Google

1. Viscositätsmessungen (Toluolprodukte).

	1 molar	$^1/_2$ molar	$^1/_4$ molar
Kautschuk	3600 sec	560 sec	203 sec
Guttapercha	5300 „	680 „	240 „
Kautschuk unverändert . . .	—	—	1200 „
Guttapercha unverändert . .	5288 „	674 „	235 „
Reines Benzol		42,0 sec	

2. Molekulargewichtsbestimmungen (Toluolprodukte).

Beide Substanzen geben, in Benzol gelöst, keine Depression. Das Molekulargewicht ist also höher als 15000.

3. Doppelbindungen (Toluolprodukte).

Kautschuk:

0,0970 g Subst. verbrauchten 0,3408 g J. Als HJ 0,0010 g J.

HJ durch Substitution: 93,3 Proc. Doppelbindungen.
HJ „ Cyclisierung: 94,2 „ „

Die Substanz ist nicht cyclisiert. Die geringe Abweichung von 100 Proc. ist auf die Autoxydation zurückzuführen.

Erhitzungsversuche in Benzol (80°).

Rohkautschuk.

Dauer des Erhitzens	t in sec	η
Benzol	42,0	1
Vor dem Sieden . . .	$t_1 = 4200$	η_1 etwa 100
24 Stunden	1006	23,7
48 „	915	21,6
144 „	$t_2 = 915$	$\eta_2 = 21,6$

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1}{t_2} = 4,6.$$

Reinkautschuk.

Dauer des Erhitzens	t in sec	η
Benzol	42,0	1
Vor dem Sieden . . .	$t_1 = 324$	$\eta_1 = 7,71$
48 Stunden	253	6,02
96 „	203	4,83
216 „	171	4,07
264 „	164	3,90
312 „	$t_2 = 164$	$\eta_2 = 3,90$

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1}{t_2} = 1,98.$$

Digitized by Google

Durch Einfließen in Methylalkohol erhält man eine kautschukähnliche Substanz, die nach 3 Wochen im Hochvakuum gewichtskonstant ist.

4,070, 3,790 mg Subst.: 12,900, 11,960 mg CO_2, 4,260, 3,900 mg H_2O.

$(C_5H_8)_x$	Ber.	C 88,15	H 11,85
	Gef.	„ 86,42, 86,07	„ 11,71, 11,51.

Trotz des Durchleitens von Kohlensäure ist Autoxydation eingetreten.

Guttapercha.

Dauer des Erhitzens	t in sec	η
Benzol	42,0	1
Vor dem Sieden . . .	$t_1 = 119$	$\eta_1 = 2{,}8$
96 Stunden	120	2,8
144 „	$t_2 = 120$	$\eta_2 = 2{,}8$

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{t_1}{t_2} = 1 .$$

Man erhält unveränderte Guttapercha zurück.

1. Viscositätsmessungen (Benzolprodukte).

	1 molar	$^1/_2$ molar	$^1/_4$ molar
Kautschuk	6800 sec	835 sec	320 sec
Guttapercha	5300 „	680 „	240 „
Kautschuk unverändert . . .	—	—	1200 „
Guttapercha unverändert . .	5288 „	674 „	235 „
Reines Benzol		42,0 sec	

2. Molekulargewichtsbestimmungen (Benzolprodukte).

Beide Substanzen geben, in Benzol gelöst, keine Depression. Das Molekulargewicht ist also höher als 15000.

3. Doppelbindungen (Benzolprodukte).

Kautschuk.

0,1025 g Subst. verbrauchten 0,3651 g J. Als HJ 0,0009 g J.

HJ durch Substitution: 95,1 Proc. Doppelbindungen.
HJ „ Cyclisierung: 95,5 „ „

Das Produkt ist nicht cyclisiert.

Digitized by Google

Poly-Cyclokautschuk und Poly-Cycloguttapercha bei 300°.

Nach Versuchen von E. Geiger.[1])

Die Darstellung des Poly-Cyclokautschuks ist schon früher beschrieben.[2]) Es sei hier nur die Darstellung der Poly-Cycloguttapercha angeführt.

Poly-Cycloguttapercha

Die pyrogene Zersetzung der Guttapercha beginnt im Vakuum von 11 mm bei 285—290°, wird bei 300—315° intensiv und kommt dann nach einiger Zeit zum Stillstand. Analog wie beim Erhitzen des Kautschuks bildet sich ein Poly-Cycloprodukt, das einen um 50° höheren Zersetzungspunkt wie die Guttapercha selbst besitzt. Aus 60 g gereinigter Guttapercha, die im Vakuum von 11 mm während 7 Stunden auf 300—310° erhitzt wurde, erhielten wir 34 g = 57 Proc. Destillat und 24 g = 40 Proc. Rückstand. Der Rückstand wird in Äther aufgenommen und aus der filtrierten Lösung die Poly-Cycloguttapercha mit Alkohol abgeschieden. Ausbeute 20 g. Durch Umfällen aus Äther–Alkohol und Äther–Aceton gewinnt man sie rein als weißes Pulver. Sie ist löslich in Benzol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und unlöslich in Alkohol und Aceton, addiert Brom und Ozon und wird von heißer Salpetersäure und Kaliumpermanganat zerstört.

0,2029 g Subst.: 0,6554 g CO_2 und 0,2121 g H_2O. — 0,2010 g Subst.: 0,6499 g CO_2 und 0,2106 g H_2O.

$(C_5H_8)_x$	Ber. C 88,15	H 11,85	
	Gef. „ 88,10; 88,18;	„ 11,70; 11,70.	

0,2556 g Subst.: gelöst in 13,2 g Benzol $\Delta = 0{,}050°$. — 0,2415 g Subst.: gelöst in 12,2 g Benzol $\Delta = 0{,}048°$.

Gef. Molekulargewicht = 1960, 1940.

0,3820 g Substanz verbrauchten 6,64 cm³ 0,345 n-Br-Lösung in CCl_4.

Bromverbrauch: Ber. $(C_5H_8)_5 \Big|_1$ = 0,1811 g Br
Gef. = 0,1828 g Br.

---

[1]) Vgl. E. Geiger, Dissertation Zürich, 1926.
[2]) Vgl. Helv. 9, 554 (1926).

Digitized by Google

Hydro-poly-cycloguttapercha.

Ein Gemisch von 5 g Cycloguttapercha und 5 g Nickelkatalyt wurde während 6 Stunden im Autoklaven bei einem Wasserstoffdruck von 95 Atm. auf 275—285° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird in Äther aufgenommen, die Lösung filtriert und daraus die Hydro-poly-cycloguttapercha durch Alkohol ausgefällt. Nochmals aus Äther–Alkohol und Äther-Aceton umgefällt, stellt sie ein weißes Pulver dar, das leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und unlöslich in Alkohol und Aceton ist, welches ferner kein Brom addiert und weder von heißer Salpetersäure noch von Kaliumpermanganat angegriffen wird. Die Hydro-cycloguttapercha ist somit ein gesättigtes cyclisches Paraffin.

0,1952 g Subst.: 0,6261 g CO_2 und 0,2170 g H_2O. — 0,2024 g Subst.: 0,6497 g CO_2 und 0,2246 g H_2O.

$(C_{25}H_{42})_x$	Ber. C 87,63	H 12,37
	Gef. „ 87,48; 87,54	„ 12,44; 12,42.

0,2299 g Subst.: gelöst in 13,2 g Benzol $\Delta = 0{,}046°$. — 0,2123 g Subst.: gelöst in 13,2 g Benzol $\Delta = 0{,}042°$.

Gef. Molekulargewicht = 1920, 1940.

$n_D^{16°} = 1{,}5238$.

II. Teil: Cyclisierungsversuche.

Die Darstellung der cyclisierten Produkte erfolgte nach den Angaben von Widmer.[1]) In eine Lösung von 20 g des betreffenden Stoffes in einem Liter Lösungsmittel wurde in einen Kolben mit seitlichen Ansätzen und eingeschliffenem Kühler und Rührer unter dauerndem Turbinieren Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, was etwa 3 Stunden in Anspruch nahm. Die Lösung wurde dünnflüssig und sie färbte sich dabei rosa bis violett bei den gereinigten wie bei den ungereinigten Produkten.[2]) Die Absättigung der

[1]) Vgl. Dissertation Zürich 1925.

[2]) Diese Farbenreaktionen führten wir anfangs auf das Vorhandensein von Eiweißstoffen zurück. Merkwürdigerweise treten sie auch bei reiner, stickstofffreier Guttapercha auf. Möglicherweise entstehen primäre farbige Additionsprodukte, die bei Umsetzungen hochmolekularer Verbindungen öfter beobachtet werden.

Digitized by Google

Doppelbindung mit Chlorwasserstoff wurde mit Bromlösung festgestellt. Danach blieb die Lösung 14 Stunden stehen. Jetzt wurden 150 g Zink zugesetzt und unter dauerndem Turbinieren und Durchleiten von Chlorwasserstoff zum Sieden erhitzt. Nach 8 Stunden wurde der Vorgang abgebrochen. Nach dem Erkalten wurde vom Zink und Chlorzink abfiltriert. Die schwachbraune Lösung wurde nun der Dampfdestillation unterworfen und das Lösungsmittel abgeblasen. Der braune, klebrige Rückstand wurde meistens in Benzol aufgenommen. Die Lösung ließen wir etwa in die 6 fache Menge Methylalkohol bzw. Aceton einfließen, wobei der Methylalkohol dauernd turbiniert wurde. Die Cycloprodukte fielen dabei als weiße Pulver aus. Durch 3—4 maliges Umfällen wurden sie gereinigt. Sie sind halogen- und stickstofffrei.

Abbau von Kautschuk und Guttapercha mit Chlorwasserstoff in der Kälte und Wärme.

Rohkautschuk in Xylol (1-proc. Lösung).

	Ausflußzeit t in sec	η	$\frac{\eta_1}{\eta_2}$
Vor dem Einleiten von HCl	4 500	η_1 etwa 100	—
Nach dreistündigem Einleiten	248	η_2 5,8	18,2
Nach CO_2-Durchleiten	265	„ 6,2	17,0
Nach achtstündigem Sieden .	159	„ 3,7	28,3
Cyclokautschuk etwa	50	„ 1,1	90,0
Enderhitzter Rohkautschuk[1]).	132	„ 3,1	32,6
Reines Xylol	43	„ 1	—

Rohkautschuk in Tetralin (1-proc. Lösung).

Vor dem Einleiten von HCl	12 500	η_1 etwa 100	—
Nach dreistündigem Einleiten	1 760	η_2 14,1	7,1
Nach achtstündigem Sieden .	200	„ 1,6	62,5
Cyclokautschuk etwa	130	„ 1,1	96,2
Enderhitzter Rohkautschuk[2]).	151	„ 1,2	82,8
Reines Tetralin	125	„ 1	—

[1]) Vgl. S. 41. [2]) Vgl. S. 38.

Digitized by Google

Guttapercha in Xylol (1-proc. Lösung).

	Ausflußzeit t in sec	η		$\frac{\eta_1}{\eta_2}$
Vor dem Einleiten von HCl	136	η_1	3,1	—
Nach dreistündigem Einleiten	65	η_2	1,5	2,1
Nach achtstündigem Sieden .	65	„	1,5	2,1
Cycloguttapercha etwa	46	„	1,1	3,0
Enderhitzte Guttapercha[1]) . .	51	„	1,2	2,4
Reines Xylol	43	„	1	—

Guttapercha in Tetralin (1-proc. Lösung).

Vor dem Einleiten von HCl	381	η_1	3,1	—
Nach dreistündigem Einleiten	183	η_2	1,5	2,1
Nach achtstündigem Sieden .	160	„	1,3	2,4
Cycloguttapercha etwa	130	„	1,1	2,9
Enderhitzte Guttapercha[2]) . .	158	„	1,3	2,3
Reines Tetralin	125	„	1	—

Cyclisierungsversuche in Tetralin (206,5°).

Der Cyclokautschuk aus Tetralin ist ein weißes, in Äther völlig lösliches Pulver. Sein Sinterungspunkt liegt etwa bei 104°, der Verflüssigungspunkt bei etwa 123°.

3,830 mg, 3,917 mg Subst.: 12,480 mg, 12,665 mg CO_2. — 4,060 mg, 4,120 mg H_2O.

$(C_5H_8)_x$	Ber. C 88,15	H 11,85	
	Gef. „ 88,13, 88,18	„ 11,86, 11,77.	

Die Cycloguttapercha aus Tetralin ist ebenfalls ein in Äther völlig lösliches weißes Pulver. Der Sinterungspunkt liegt bei etwa 105°, der Verflüssigungspunkt bei etwa 123°.

3,639 mg, 3,951 mg Subst.: 11,760 mg, 12,770 mg CO_2. — 3,770 mg 4,080 mg H_2O.

$(C_5H_8)_x$	Ber. C 88,15	H 11,85	
	Gef. „ 88,16, 88,15	„ 11,60, 11,55.	

1. Viscositätsmessungen (Tetralinprodukte).

	1-molar	$^1/_2$-molar	$^1/_4$-molar
Cyclokautschuk	68,8 sec	58,9 sec	48,2 sec
Cycloguttapercha	69,4 „	54,1 „	48,3 „
Rohkautschuk	—	—	etwa 20000 sec
Guttapercha	5288 „	674 „	235 sec
Reines Benzol		42,0 sec.	

[1]) Vgl. S. 42. [2]) Vgl. S. 39.

Digitized by Google

2. Molekulargewichtsbestimmungen (Tetralinprodukte).

Die Substanzen wurden in 17,52 g Benzol gelöst.

Cyclokautschuk:

a) 0,2139 g	Subst.:	$\Delta = 0{,}026^0$	$M = 2500$
b) 0,1322 g	„	$\Delta = 0{,}014^0$	$M = 2700$
c) 0,2269 g	„	$\Delta = 0{,}029^0$	$M = 2300$.

Cycloguttapercha:

a) 0,1866 g	Subst.:	$\Delta = 0{,}022^0$	$M = 2500$
b) 0,1998 g	„	$\Delta = 0{,}023^0$	$M = 2500$
c) 0,1653 g	„	$\Delta = 0{,}019^0$	$M = 2500$.

3. Doppelbindungen (Tetralinprodukte).

Cyclokautschuk:

0,1971 g Subst. verbrauchten 0,3081 g J. Als HJ 0,1053 g J.

HJ durch Substitution	13,1 Proc.	Doppelbindungen.
HJ „ Cyclisierung	41,9 „	„
50 Proc. cyclisiert, 50 Proc. substituiert.	27,5 „	„
Durch Autoxydation[1])	17,0 „	„

Cycloguttapercha:

0,1425 g Subst. verbrauchten 0,3163 g J. Als HJ 0,1700 g J.

HJ durch Substitution	— 3,1 Proc.	Doppelbindungen
HJ „ Cyclisierung	59,5 „	„
50 Proc. cyclisiert, 50 Proc. substituiert .	28,2 „	„
Durch Autoxydation	21,3 „	„

Cyclisierungsversuche in Xylol (142°).

Der Cyclokautschuk ist ein weißes Pulver, das zu etwa 50 Proc. in Äther löslich ist. Es sintert bei etwa 115° und schmilzt bei etwa 143°. Sinterungs- bzw. Verflüssigungspunkt liegt bei der ätherlöslichen Fraktion bei 110 bzw. 135°; bei der ätherunlöslichen Fraktion bei 130 bzw. 160°.

3,880*), 3,921**), 3,913***) mg Subst.: 12,530, 12,640, 12,630 mg CO_2. — 4,010, 4,140, 4,140 mg H_2O.

$(C_5H_8)_x$	Ber. C 88,15		H 11,85
	Gef. „ 88,07, 87,92, 88,03		„ 11,56, 11,82, 11,84.

*) unfrakt. **) ätherlöslich. ***) ätherunlöslich.

[1]) Die Substanzen wurden, nachdem sie ungefähr ein Jahr gestanden hatten, wieder analysiert. Dabei wurde angenommen, daß sämtliche noch vorhandenen Doppelbindungen mit Sauerstoff abgesättigt wurden.

Digitized by Google

Die Cycloguttapercha aus Xylol ist ein weißes, zu etwa 83 Proc. in Äther lösliches Pulver. Sinterung 105°, Verflüssigung 135°. Die Sinterungs- bzw. Verflüssigungspunkte der ätherlöslichen Fraktion liegen bei 106 bzw. 130°; die der ätherunlöslichen Fraktion bei 130 bzw. 150°.

3,573*), 3,825**), 3,824***) mg Subst.: 11,570, 12,380, 12,330 mg CO_2. — 3,840, 4,080, 4,070 mg H_2O.

$(C_5H_8)_x$	Ber. C 88,15	H 11,85	
	Gef. „ 88,31, 88,27, 87,96	„ 12,05, 11,99, 11,91.	

*) unfraktioniert. **) ätherlöslich. ***) ätherunlöslich.

1. Viscositätsmessungen (Xylolprodukte).

	1-molar	$^1/_2$-molar	$^1/_4$-molar
Cyclokautschuk unfraktioniert .	103 sec	65,0 sec	53,1 sec
Cycloguttapercha unfraktioniert	73,8 „	56,5 „	49,5 „
Cyclokautschuk ätherlöslich . .	73,3 „	55,2 „	49,1 „
Cycloguttapercha ätherlöslich .	69,7 „	54,3 „	49,1 „
Cyclokautschuk ätherunlöslich .	122 „	72,3 „	55,6 „
Cycloguttapercha ätherunlöslich	102 „	66,1 „	53,1 „
Rohkautschuk	—	—	etwa 20000 „
Guttapercha	5288 „	674 „	235 „
Reines Benzol		42,0 sec	

2. Molekulargewichtsbestimmungen (Xylolprodukte).

Die Substanz wurde in 17,52 g Benzol gelöst.

Cyclokautschuk unfraktioniert:

a) 0,1950 g Subst.: $\Delta = 0{,}007°$ $M = 8100$
b) 0,4182 g „ $\Delta = 0{,}015°$ $M = 8100$
c) 0,5565 g „ $\Delta = 0{,}019°$ $M = 8500$.

Cycloguttapercha unfraktioniert:

a) 0,1902 g Subst.: $\Delta = 0{,}016°$ $M = 3500$
b) 0,3732 g „ $\Delta = 0{,}033°$ $M = 3300$
c) 0,5265 g „ $\Delta = 0{,}046°$ $M = 3300$.

Cyclokautschuk ätherlöslich:

a) 0,1741 g Subst.: $\Delta = 0{,}010°$ $M = 5000$
b) 0,3776 g „ $\Delta = 0{,}024°$ $M = 4600$
c) 0,5369 g „ $\Delta = 0{,}038°$ $M = 4100$.

Cycloguttapercha ätherlöslich:

a) 0,2231 g Subst.: $\Delta = 0{,}025°$ $M = 2600$
b) 0,3930 g „ $\Delta = 0{,}041°$ $M = 2800$
c) 0,5348 g „ $\Delta = 0{,}054°$ $M = 2900$.

Digitized by Google

Cyclokautschuk ätherunlöslich:

a) 0,2237 g Subst.: $\Delta = 0{,}005^0$ $M = 12900$
b) 0,1835 g „ $\Delta = 0{,}004^0$ $M = 13000$
c) 0,3714 g „ $\Delta = 0{,}009^0$ $M = 12000$.

Cycloguttapercha ätherunlöslich:

a) 0,1117 g Subst.: $\Delta = 0{,}004^0$ $M = 7400$
b) 0,2850 g „ $\Delta = 0{,}011^0$ $M = 8100$.

3. Doppelbindungen (Xylolprodukte).

Cyclokautschuk unfraktioniert.

0,2260 g Subst. verbrauchten 0,3102 g J. Als HJ 0,1202 g J.
HJ durch Substitution: 8,0 Proc. Doppelbindungen.
HJ „ Cyclisierung: 37,0 „ „
50 Proc. cyclisiert, 50 Proc. substituiert: 22,5 „ „
durch Autoxydation: 17,0 „ „

Cycloguttapercha unfraktioniert:

0,1666 g Subst. verbrauchten 0,2479 g J. Als HJ 0,1092 g J.
HJ durch Substitution: 4,6 Proc. Doppelbindungen.
HJ „ Cyclisierung: 40,2 „ „
50 Proc. cyclisiert, 50 Proc. substituiert: 22,4 „ „
durch Autoxydation: 19,0 „ „

Cyclokautschuk ätherlöslich:

0,2571 g Subst. verbrauchten 0,3002 g J. Als HJ 0,1083 g J.
HJ durch Substitution: 9,4 Proc. Doppelbindungen.
HJ „ Cyclisierung: 31,4 „ „

Cycloguttapercha ätherlöslich:

0,2359 g Subst. verbrauchten 0,2795 g J. Als HJ 0,1083 g J.
HJ durch Substitution: 7,6 Proc. Doppelbindungen.
HJ „ Cyclisierung: 31,4 „ „

Cyclokautschuk ätherunlöslich:

0,1822 g Subst. verbrauchten 0,2735 g J. Als HJ 0,1065 g J.
HJ durch Substitution: 9,0 Proc. Doppelbindungen.
HJ „ Cyclisierung: 40,4 „ „

Cycloguttapercha ätherunlöslich:

0,0711 g Subst. verbrauchten 0,1470 g J. Als HJ 0,0495 g J.
HJ durch Substitution: 16,4 Proc. Doppelbindungen.
HJ „ Cyclisierung: 55,2 „ „

Digitized by Google

Cyclisierung in Toluol (110,3°).

Der Cyclokautschuk aus Toluol ist ein zu etwa 25 Proc. in Äther lösliches, weißes Pulver, dessen Sinterungs- bzw. Verflüssigungspunkt bei etwa 125 bzw. 165° liegt.

0,1632*), 0,1467**) g Subst.: 0,5255, 0,4726 g CO_2, 0,1759, 0,1579 g H_2O.

$(C_5H_8)_x$	Ber.	C 88,15	H 11,85
	Gef.	„ 87,82, 87,86	„ 12,06, 12,04.

*) unfraktioniert. **) ätherunlöslich.

Die Cycloguttapercha aus Toluol ist ein weißes Pulver, das zu etwa 40 Proc. in Äther löslich ist. Der Sinterungs- bzw. Verflüssigungspunkt des unfraktionierten Produktes liegt bei 120 bzw. 160°.

0,1462, 0,1504 g Subst.: 0,4678, 0,4800 g CO_2, 0,1563, 0,1612 g H_2O.

$(C_5H_8)_x$	Ber.	C 88,15	H 11,85
	Gef.	„ 87,26, 87,07	„ 11,99, 11,99.

Die Verbrennung wurde erst nach einigem Stehen ausgeführt, so daß Autoxydation eingetreten ist.

1. Viscositätsmessungen (Toluolprodukte).

	1-molar	½-molar	¼-molar
Cyclokautschuk unfraktioniert .	113 sec	67,7 sec	53,2 sec
Cycloguttapercha unfraktioniert .	95,5 „	63,0 „	51,0 „
Cyclokautschuk ätherlöslich . .	78,4 „	57,0 „	48,8 „
Cycloguttapercha ätherlöslich . .	76,8 „	56,0 „	48,6 „
Cyclokautschuk ätherunlöslich .	126 „	74,3 „	56,1 „
Cycloguttapercha ätherunlöslich .	110 „	69,1 „	54,2 „
Rohkautschuk	—	—	etwa 20000 „
Guttapercha	5288	674	235
Reines Benzol		42,0 sec	

2. Molekulargewichtsbestimmungen (Toluolprodukte).

Die Substanz wurde in 17,52 g Benzol gelöst.

Cyclokautschuk unfraktioniert:

a) 0,5942 g Subst.: $\Delta = 0{,}013°$ $M = 13\,500$
b) 0,9012 g „ $\Delta = 0{,}018°$ $M = 14\,500$

Cycloguttapercha unfraktioniert:

a) 0,2422 g Subst.: $\Delta = 0{,}007°$ $M = 10\,000$
b) 0,1719 g „ $\Delta = 0{,}005°$ $M = 10\,000$.

Das Molekulargewicht der Fraktionen wurde hier nicht bestimmt. Wir schätzen es aus den Viscositäten:

Digitized by Google

Bei ätherlöslichem Cyclokautschuk und Cycloguttapercha auf etwa 5—7000. Die Molekulargewichte der ätherunlöslichen Fraktionen liegen natürlich noch höher als die der unfraktionierten Produkte.

3. Doppelbindungen (Toluolprodukte).

In diesem Falle wurde die einfache Bromtitration ohne Berücksichtigung des gebildeten Bromwasserstoffs angewandt. Wir erhalten für sämtliche Toluolprodukte etwa 20 Proc. Doppelbindungen. Spätere Titrationen mit Chlorjod ergaben ähnliche Werte.

Bestimmungen der Doppelbindungen durch Autoxydation gaben etwa 19 Proc.

Cyclisierungsversuche in Benzol (80°).

Der Cyclokautschuk aus Benzol ist ein weißes, zu etwa 3 Proc. in Äther lösliches Pulver. Sinterungs- und Verflüssigungspunkt liegen bei etwa 140 und 190°. Die beiden Punkte liegen bei der ätherunlöslichen Fraktion bei 145 und 200°.

3,693*), 3,772**) mg Subst.: 11,920, 12,200 mg CO_2, 3,920, 4,020 mg H_2O.

$(C_5H_8)_x$	Ber.	C 88,15	H 11,85
	Gef.	„ 88,04, 88,21	„ 11,93, 11,92.

*) unfraktioniert. **) ätherunlöslich.

Die Cycloguttapercha aus Benzol ist zu 30 Proc. in Äther löslich. Sinterungs- und Verflüssigungspunkt liegen bei der ätherlöslichen Cycloguttapercha bei 120 und 145°, bei der ätherunlöslichen Fraktion bei 138 und 170°.

3,750*), 3,565**) mg Subst.: 12,100, 11,280 mg CO_2, 3,995, 3,760 mg H_2O.

$(C_5H_8)_x$	Ber.	C 88,15	H 11,85
	Gef.	„ 88,00, 86,31	„ 11,92, 11,80.

*) unfraktioniert. **) ätherunlöslich.

Verbrennung 2 wurde erst zwei Monate nach der Darstellung gemacht. Es ist geringe Autoxydation eingetreten.

1. Viscositätsmessungen (Benzolprodukte).

	1-molar	$^1/_2$-molar	$^1/_4$-molar
Cyclokautschuk unfraktioniert .	123 sec	72,3 sec	56,0 sec
Cycloguttapercha unfraktioniert .	105 „	64,1 „	52,6 „
Cycloguttapercha ätherlöslich .	80,2 „	58,2 „	50,1 „
Cyclokautschuk ätherunlöslich .	142 „	80,4 „	58,9 „
Cycloguttapercha ätherunlöslich .	118 „	69,0 „	54,0 „
Rohkautschuk	—	—	etwa 20000 „
Guttapercha	5288	674	235 „
Reines Benzol		42,0 sec	

Digitized by Google

2. Molekulargewichtsbestimmungen (Benzolprodukte).

Cyclokautschuk und Cycloguttapercha unfraktioniert und ätherunlöslich geben in Benzol gelöst keine Depression. Die ätherlösliche Cycloguttapercha wird, nach der Viscosität zu schätzen, etwa ein Molekulargewicht von 8—9000 haben.

3. Doppelbindungen (Benzolprodukte).

Cyclokautschuk unfraktioniert:

a) 0,2236 g Subst. verbrauchten 0,2801 g J. Als HJ 0,0840 g J.
HJ durch Substitution: 13,0 Proc. Doppelbindungen.
HJ „ Cyclisierung: 33,8 „ „
50 Proc. cyclisiert, 50 Proc. substituiert: 23,4 „ „
durch Autoxydation: 18,8 „ „

b) 0,2454 g Subst. verbrauchten 0,2969 g J. Als HJ 0,0840 g J.
HJ durch Substitution: 14,2 Proc. Doppelbindungen.
HJ „ Cyclisierung: 32,2 „ „
50 Proc. cyclisiert, 50 Proc. substituiert: 23,2 „ „
durch Autoxydation: 18,8 , „

Cycloguttapercha unfraktioniert:

0,1930 g Subst. verbrauchten 0,2595 g J. Als HJ 0,0875 g J.
HJ durch Substitution: 11,8 Proc. Doppelbindungen.
HJ „ Cyclisierung: 36,0 „ „
50 Proc. cyclisiert, 50 Proc. substituiert: 23,9 „ „
durch Autoxydation: 25,0 „ „

Cycloguttapercha ätherlöslich:

0,1253 g Subst. verbrauchten 0,1390 g J. Als HJ 0,0431 g J.
HJ durch Substitution: 11,1 Proc. Doppelbindungen.
HJ „ Cyclisierung: 29,8 „ „

Cycloguttapercha ätherunlöslich:

0,1408 g Subst. verbrauchten 0,2370 g J. Als HJ 0,0892 g J.
HJ durch Substitution: 11,0 Proc. Doppelbindungen.
HJ „ Cyclisierung: 45,2 „ „
50 Proc. cyclisiert, 50 Proc. substituiert: 28,1 „ „
durch Autoxydation: 29,8 „ „

Cyclokautschuk und Cycloguttapercha bei 20°.

Diese Produkte wurden in Toluollösung hergestellt und zwar wurde die Cyclisierung 5 Tage lang durchgeführt.

Der entstandene Cyclokautschuk ist fast in allen Lösungsmitteln unlöslich, nur in siedendem Benzol ist er nach längerem Kochen in Lösung zu bringen. Das Produkt ist

Digitized by Google

weiß, bröckelig und guttaperchaähnlich. Trotz mehrmaligem Umfällen ist das Produkt nie ganz halogenfrei zu bekommen. Wir erhalten also nie ein ganz reines Produkt. Sinterungs- und Verflüssigungspunkt bei 160 und 210°.

Die Cycloguttapercha bei 20° ist in Äther unlöslich. Auch hier gelingt eine Befreiung vom Halogen nicht vollkommen. Sie ist ein weißes Pulver, dessen Sinterungs- und Verflüssigungspunkt bei 165 und 230° liegt.

1. Viscositätsmessungen (Produkte bei gewöhnlicher Temperatur).

	1-molar	$^1/_2$-molar	$^1/_4$-molar
Cyclokautschuk . .	250 sec	102 sec	65,6 sec
Cycloguttapercha .	1860 „	357 „	135 „
Rohkautschuk . .	—	—	etwa 20000 „
Guttapercha . . .	5288 „	674 „	235 „
Reines Benzol . .		42,0 sec	

2. Molekulargewichtsbestimmungen (Produkte bei gewöhnlicher Temperatur).

Beide Stoffe in Benzol gelöst ergaben keine Depression.

3. Doppelbindungen (Produkte bei gewöhnlicher Temperatur).

Cyclokautschuk:

a) 0,2454 g Subst. verbrauchten 0,1462 g Br. Als HBr 0,0466 g Br.
HBr durch Substitution: 9 Proc. Doppelbindungen.
HBr „ Cyclisierung: 25,4 „ „

b) 0,2632 g Subst. verbrauchten 0,1454 g Br. Als HBr 0,0570 g Br.
HBr durch Substitution: 5,0 Proc. Doppelbindungen.
HBr „ Cyclisierung: 23,6 „ „

Cycloguttapercha:

a) 0,2408 g Subst. verbrauchten 0,0470 g Br. Als HBr 0,0235 g Br.
HBr durch Substitution: 0 Proc. Doppelbindungen.
HBr „ Cyclisierung: 7,6 „ „

b) 0,2343 g Subst. verbrauchten 0,0550 g Br. Als HBr 0,0319 g Br.
HBr durch Substitution: 1,8 Proc. Doppelbindungen.
HBr „ Cyclisierung: 10,0 „ „

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München.]

Synthese des Octa-äthylporphins [1]);

von *H. Fischer* und *R. Bäumler*.

[Eingelaufen am 14. Dezember 1928.]

Octa-methylporphin [2]) ist bis jetzt das einzige symmetrisch substituierte Porphin, und dieses entstand nach den bisherigen Methoden nur in schlechter Ausbeute. Seiner näheren Untersuchung war dazu noch die außerordentliche Schwerlöslichkeit hinderlich. Aus diesem Grunde haben wir uns zunächst bemüht, das Octa-äthylporphin zu synthetisieren, in der Erwartung, daß durch den Austausch der Methyl- gegen Äthylreste die Löslichkeitsverhältnisse und Schmelzpunkt günstiger lägen, eine Erwartung, die auf Grund der Erfahrungen an einfachen Pyrrolen durchaus berechtigt war.[3]) Als Ausgangsmaterial mußte ein Pyrrol mit zwei Äthylgruppen in β-Stellung und einer Methylgruppe in α-Stellung dienen, dessen Reaktionsfähigkeit an sich schon interessiert, weil derartige Pyrrole bis jetzt unbekannt sind. Zu diesem Zwecke kondensierten wir Propionylessigester über die Isonitrosoverbindung auf reduktivem Wege mit Acetylaceton und gelangten so zum *2-Methyl-3-acetyl-4-äthyl-5-carbäthoxypyrrol* (I). Durch Reduktion nach Wolff-Kishner entstand dann das *2-Methyl-3,4-diäthylpyrrol*, ein geeignetes Ausgangsmaterial für obiges Porphyrin. Propionylessigester ist nun trotz der von Willstätter[4]) angegebenen Verbesserungen aus Cyanessigester

[1]) XXI. Mitteilung über Porphyrin-Synthesen. (Die A. 466, 178 veröffentlichte Mitteilung von H. Fischer u. Kirstahler wurde statt XX. Mitteilung irrtümlich als XIX. Mitteilung über Porphyrinsynthesen bezeichnet.)

[2]) H. Fischer u. Walach, A. 450, 164 (1926).

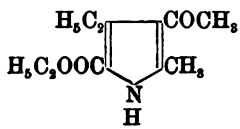
[3]) H. Fischer u. Stangler, A. 459, 53 (1927).

[4]) B. 47, 298 (1914).

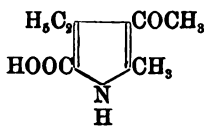
Digitized by Google

und Äthylmagnesiumjodid umständlich herzustellen[1]), und wir benützten deshalb das schon früher synthetisierte 2-Methyl-3-carbäthoxy-4-äthyl-5-propionylpyrrol, wobei Isonitroso-dipropionylmethan und Acetessigester der üblichen Knorrschen Synthese unterworfen wurden.[2]) Mit Hilfe von Schwefelsäure läßt sich hieraus das 2-Methyl-4-äthylpyrrol gewinnen, in das ein α-Carbäthoxyrest eingeführt wird und nunmehr nach Friedel-Crafts der β-Acetylrest. Durch Reduktion nach Wolff-Kishner wurde so wiederum das 2-Methyl-3,4-diäthylpyrrol erhalten. Auch dieser Weg erwies sich als umständlich; insbesondere gelingt die Friedel-Craftssche Synthese befriedigend nur bei kleinen Ansätzen und wir arbeiteten deshalb ein neues Verfahren aus, das in sehr guter Ausbeute obiges Pyrrol zugänglich machte. Dipropionylmethan kondensierten wir über die Isonitrosoverbindung auf reduktivem Wege mit Acetylaceton und erhielten so 2-Methyl-3-acetyl-4-äthyl-5-propionylpyrrol. Da im allgemeinen die α-Substituenten in der Pyrrolreihe lockerer gebunden sind als die β-Substituenten, erschien es möglich, mit Hilfe von konz. Schwefelsäure den α-Propionylrest zu entfernen, ohne daß der Acetylrest abgespalten wurde. Innerhalb sehr enger Temperaturgrenzen gelang es in der Tat, auf diesem Wege das 2-Methyl-3-acetyl-4-äthylpyrrol (III) zu erhalten, das dann bei der Reduktion in der üblichen Weise das gewünschte 2-Methyl-3,4-diäthylpyrrol gab.

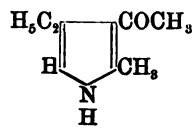
Bei den bisher beschriebenen Synthesen treten als Zwischenprodukte u. a. die Pyrrole I, II und III



I



II



III

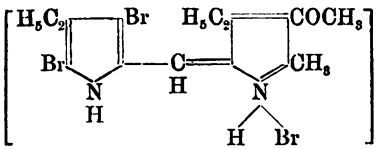
auf, die gut krystallisieren und die in Analogie zu früheren

[1]) Eine wesentliche Verschlechterung der Ausbeute tritt durch Verwendung des wohlfeileren Äthylbromids an Stelle von Äthyljodid nicht ein.

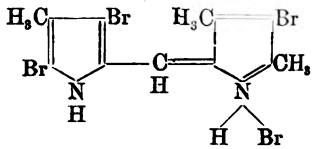
[2]) H. Fischer u. Klarer, A. 450, 198 (1926).

Digitized by Google

Versuchen der Einwirkung von Brom unterworfen wurden. Bei III vollzieht sich die Reaktion bei Anwendung von 4 Mol Brom zum krystallisierten Bromhydrat eines Methens (IV), in dem der Acetylrest des einen Pyrrolkerns durch Brom substituierend ersetzt ist, während im zweiten Kern der Acetylrest erhalten bleibt, d. h. wir nehmen an, daß zwei



IV



V

Bromatome perbromidartig im Methen gebunden sind. Mit Scheyer war beim 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol ein analoges gebromtes Methen erhalten worden; damals[1]) sprachen wir die Ansicht aus, daß das Brom in dem Acetylrest in die β-Stellung eingetreten sei. Man könnte auch Substitution in der α-ständigen CH_3-Gruppe annehmen, aber nach den bisherigen Erfahrungen sind solche Pyrrole recht stabil. Die Prüfung auf Perbrom nehmen wir immer mit Hilfe von Aceton vor, in der Annahme, daß bei der Entstehung von Bromaceton Perbromid vorliegt. Hier verlief der Versuch negativ, aber es wäre immerhin doch möglich, daß ein Perbromid vorliegt, in dem das Brom so fest gebunden ist, daß es mit Aceton nicht nachweisbar wäre. Daß ein Acetylrest durch Brom ersetzt ist, ergab die Oxydation, die eine geringe Menge eines krystallisierten Imids lieferte, das nach dem Schmelzp. 128° vielleicht *Brom-äthyl-maleinimid* ist.[2])

Sehr interessant verlief die Bromierung von Pyrrol III. Bromiert man mit einem Molekül Brom, so entsteht analog wie bei der Bromierung des 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrols das schön krystallisierende 2-Methyl-3-acetyl-4-äthyl-5-brom-

[1]) A. 434, 242 (1923).

[2]) Bei der Oxydation des 3,5-Dibrom-4-äthylpyrryl-5′-methyl-4′-brom-3′-äthylpyrrolenylmethens (durch Bromierung von 2-Methyl-4-äthylpyrrol erhalten) wurde ein Imid vom Schmelzp. 127° gewonnen (Hummel).

Digitized by Google

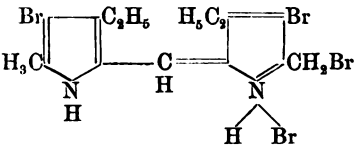
pyrrol. Wird dieses dann mit Brom in der Hitze weiter behandelt, so spaltet sich der Acetylrest ab und wird durch Brom ersetzt, so daß man zum 3,5-Dibrom-2-methyl-4-äthylpyrrol kommt, das gut krystallisiert. Der so erhaltene Körper setzt der weiteren Bromierung Widerstand entgegen, Methen wird nicht erhalten. Interessanterweise verhält sich das niedrigere Homologe ganz anders. Hier tritt bei der Einwirkung von Brom in Bestätigung früherer Versuche glatt Methenbildung ein und es entsteht nicht, wie früher angenommen, das IV analog gebaute Methen, sondern das aus Dimethylpyrrol mit Brom erhältliche V. Schmelz- und Mischschmelzpunkt ergaben keine Depression. Auch die Analyse bestätigte diese Verhältnisse. Diese Einwirkung des Broms ist vergleichbar der Einwirkung von Brom auf Tetramethyl-hämatoporphyrin, in dem ja auch die sauerstoffhaltigen Seitenketten durch Brom ersetzt werden.

Versuche, aus dem Methen IV Porphyrin zu erzielen, sind bis jetzt mißlungen, ebenso aus dem analog gebauten Acetylkörper.

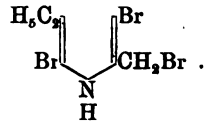
III ergab beim Verkochen mit Formaldehyd ohne Zusatz von Chlorwasserstoff das symmetrische Methan, ein Zeichen der großen Reaktionsfähigkeit von III im Verhältnis zum niedrigeren Homologen, das erst unter dem Einfluß von Chlorwasserstoff zum Methan sich umsetzt. Der Unterschied zwischen den beiden Pyrrolen ist nur eine Methylengruppe, und es ist bemerkenswert, einen wie großen Unterschied diese Differenz hier in der Pyrrolreihe im Verhalten der Körper bedingt. Solche Unterschiede haben wir oft beobachtet, und gerade dieses vollständig verschiedene Verhalten sehr ähnlicher Körper macht das Studium der Pyrrolchemie besonders anziehend.

Bei der Bromierung des Methans trat außer der Oxydation zum Methen Ersatz beider Acetylreste durch Brom ein (vgl. oben); nach der Analyse war außerdem noch ein weiteres Brom enthalten, das vermutlich in einer α-Methylgruppe sitzt, so daß wir für das entstandene Methen die Formel VI in Betracht ziehen:

Digitized by Google



VI



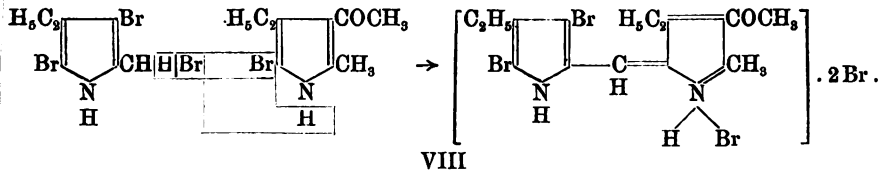
VII

Dieses Verhalten steht wieder in Analogie zur Bromierungsreaktion des Hämatoporphyrins zum Dibrom-deuteroporphyrin. In VI formulieren wir eine α-ständige Brommethylgruppe, demgemäß müßte dieses Methen mit zweifach in α-Stellung gebromten Methenen Porphyrin bilden. Dies ist in der Tat der Fall, die Umsetzung mit 5,5′-Dibrom-3,4-3′-4′-tetraäthyl-pyrryl-pyrrolenyl-methen gibt, wie die qualitative Umsetzung zeigte, in minimaler Ausbeute Porphyrin.

Auch bei Pyrrol I führt die Bromierung zur Absprengung der β-Seitenkette und es entsteht 2-Brommethyl-3-brom-4-äthyl-5-carbäthoxypyrrol, das auch durch Bromierung von 2-Methyl-4-äthyl-5-carbäthoxypyrrol mit Bromüberschuß leicht entsteht. Wurde in letzterem Fall stufenweise bromiert, so ging sowohl in der Hitze, wie in der Kälte das Brom zuerst in den Kern und erst in zweiter Stufe in die α-Methylgruppe. Beim analogen Bromierungsversuch von I tritt zuerst Bromierung der α-Methylgruppe ein und sekundär die Abspaltung des Acetylrestes unter Kernbromierung. Offenbar erschwert der Acetylrest den Eintritt des Broms in β-Stellung und hiermit hängt vielleicht auch die obenerwähnte eigenartige Tatsache zusammen, daß bei der Bromierung von III mit einem Überschuß von Brom bei der Methenbildung nur ein Acetylrest durch Brom ersetzt wird, während der zweite erhalten bleibt (vgl. Formel IV). Die Reaktion käme so zustande, daß in erster Phase 2-Methyl-4-äthyl-3-acetyl-5-brompyrrol entstünde, das dann in den CH_2Br-Körper übergeführt wird, in dem durch das überschüssige Brom der Acetylrest durch Brom verdrängt wird. Es entstünde so Pyrrol VII, bzw. sein Perbromid, das wegen seines hohen Bromgehalts wahrscheinlich durch enorme Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet ist und infolgedessen sofort

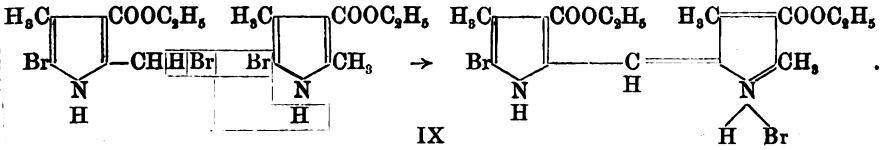
Digitized by Google

mit dem noch nicht umgesetzten 2-Methyl-4-äthyl-3-acetyl-5-brompyrrol unter Abspaltung von 2 Mol Bromwasserstoff in das Methen (VIII) übergeführt wird.



VIII

Für den Reaktionsmechanismus in diesem Sinne spricht das mit Herrn Platz untersuchte Verhalten des 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrols bei der Bromierung. Hier ergibt Brom den Monobromkörper, der bei der weiteren Bromierung beim Überschuß mit Brom sofort mit 50-proc. Ausbeute das Methen (IX) ergibt.



IX

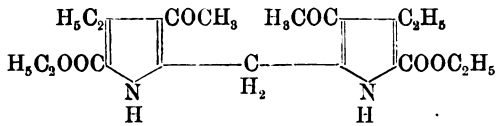
Versuche, hier den als Zwischenprodukt angenommenen CH_2Br-Körper zu fassen, sind mißlungen, weil es bis jetzt nicht geglückt ist, die Methenbildung zu verhindern. Vom 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-brom-pyrrol haben wir früher schon den leichten Übergang in Methen festgestellt. Auch hier muß die Reaktion im selben Sinne wie eben skizziert zustande kommen, wobei nur auffällig ist, daß das bzw. die außerordentlich fest haftenden α-Kern-Bromatome auf einmal labil werden. Man kann sich vorstellen, daß der Imidwasserstoff mit dem Seitenkettenbrom des zweiten Pyrrolkerns unter Bromwasserstoffbildung austritt, so daß vorübergehend zwei nun außerordentlich reaktionsfähige Radikale auftreten, die sich unter weiterer Bromwasserstoff-Abspaltung dann zum Methen stabilisieren. Daß Halogen in Radikalen in der Benzolreihe labil wird, wissen wir ja aus den Untersuchungen von Gomberg und Blicke.[1])

[1]) Amer. Chem. Soc. 45, 1765 (1923).

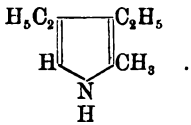
Digitized by Google

Ähnliche Reaktionen müssen sich auch bei den Porphyrin-Synthesen aus den gebromten Methenen abspielen, nur daß dort sich die angegebene Reaktion zweimal vollzieht. Die Triebkraft der Reaktion muß in der Tendenz zur Bildung des Porphinkerns erblickt werden.

Wie oben erwähnt, erhält man durch Bromierung von I den in der α-ständigen Methylgruppe brommethylierten Körper, der beim Verkochen mit Formaldehyd-haltigem Wasser das Bis-(2-carbäthoxy-3-äthyl-4-acetyl-pyrryl)-methan (X) gibt.



X



XI

Die Verkochung mit Methylalkohol führt hier nicht zum Methan, sondern zum Methoxykörper der Bromverbindung, offenbar, weil die Acetylgruppen in β-Stellung eine größere Haftfestigkeit der α-ständigen Brommethylgruppe bzw. herabgesetzte Reaktionsfähigkeit bewirken. Die Löslichkeit der Körper mit der Äthylgruppe in der β-Stellung bleibt durchweg eine größere als die der isomeren Körper mit Methyl- oder Propionyl in β-Stellung, eine Erfahrung, die wir schon öfter in der Pyrrolreihe gemacht haben.[1]) Die Wolf-Kishner-Reduktion des Pyrrols I sowohl wie III gab in guter Ausbeute das *2-Methyl-3,4-diäthylpyrrol* (XI), ein Homologes des Kryptopyrrols, das eigentliche Ausgangsmaterial für die Synthese des Octa-äthylporphins.

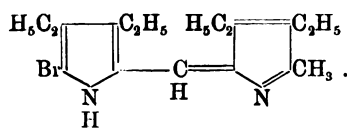
Zur näheren Charakterisierung des Pyrrols wurde der schön krystallisierende Azofarbstoff dargestellt, der durch große Hinfälligkeit sich auszeichnet, ein Verhalten, das an den mit Klarer isolierten Azofarbstoff erinnert.[2]) Das Pyrrol gibt weiterhin ein schön krystallisierendes Pikrat. Die Gattermannsche Blausäure-Aldehyd-Synthese führt zu einem gut krystallisierenden α-Aldehyd, die Oxydation mit

[1]) H. Fischer u. G. Stangler, A. **459**, 53 (1927).
[2]) H. Fischer u. J. Klarer, A. **447**, 59 (1926).

Digitized by Google

salpetriger Säure zum Oxim, die mit Salpetersäure zum Diäthyl-maleinimid, das gut krystallisiert, entgegen den Angaben von W. Küster, der es als Öl beschreibt.[1]) Küster hatte es synthetisiert aus Xeronsäure = Diäthyl-maleinsäureanhydrid durch Behandlung mit Ammoniak. Die Xeronsäure wurde vom α-Brom-buttersäureester aus dargestellt nach den Angaben von Fichter und Obladen.[2]) Letztere Versuche hat Herr Helberger durchgeführt. Diäthylmaleinimid besitzt schwach narkotische Wirkung; 2-Methyl-3,4-diäthylpyrrol ist ein schweres Gift.

Die Bromierung des 2-Methyl-3,4-diäthylpyrrols verlief glatt und führte zu einem schön krystallisierenden Perbromid, eines einfach kerngebromten Methens, das durch Behandlung mit Aceton sein Perbrom verlor. Mit Alkohol–Ammoniak entstand die freie Base (XII).



XII

Das Methen sowohl wie sein bromwasserstoffsaures Salz und das Perbromid geben bei der Schmelze Porphyrin, sowie bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure; auch Kochen mit Ameisensäure oder Eisessig führt zum Ziel. Präparativ geeignet ist Erhitzen mit Eisessig–Bromwasserstoff im Druckrohr oder Bernsteinsäureschmelze. In der Bernsteinsäureschmelze entstanden 35 Proc. Porphyrin.

Aus dem Perbromid gelang noch mit Hilfe von Zinkstaub–Eisessig die Synthese des Octa-äthylporphins. Diese Reaktion ist besonders bemerkenswert deshalb, weil es hier gelang, als Zwischenprodukt der Porphyrinbildung die Leukoverbindung, das Octa-äthylporphyrinogen, zu isolieren. Hiermit ist zum erstenmal eine ergiebige Synthese eines Porphyrinogens durchgeführt.

Aus analytischem Material sind bis jetzt zwei Porphyrinogene in rein krystallisiertem Zustand dargestellt, die Leukoverbindung des

[1]) H. 55, 516 (1908). [2]) B. 42, 4708 (1909).

Digitized by Google

Mesoporphyrins und die des Uroporphyrinesters, letztere durch katalytische Reduktion.[1]) Es sind farblose, schön krystallisierende, unstabile Verbindungen, die die Tendenz haben, in den Farbstoff sich zurückzuverwandeln und biologisches Interesse besitzen deshalb, weil sie die typische Giftwirkung der Porphyrine, die Eigenschaft, die Lichtwirkung auf Individuen ins Krankhafte zu steigern, *nicht* besitzen.

Auf synthetischem Wege wurde zuerst mit Halbig eine solche Leukoverbindung bei der Synthese des Iso-ätioporphyrins II aus Kryptomethan-dicarbonsäure bewerkstelligt. Das damals vorhandene Material reichte zu einer näheren Untersuchung nicht aus, diese soll aber demnächst nachgeholt werden.

Hier gelang nun mit befriedigender Ausbeute die Überführung des gebromten Methens durch Zinkstaub–Eisessig in das Porphyrinogen, das durch gute Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist. Die Analyse ergab einen Unterschied von 6 Wasserstoffatomen zugunsten der Leukoverbindung, so daß auch das analytische Resultat der früher erhobenen Befunde bestätigt wird. Läßt man das reine, in großen Prismen krystallisierende Octa-äthylporphyrinogen 3 bis 4 Wochen lang an der Luft[2]) stehen, so kann man die Umwandlung in die kleinen Blättchen des Porphyrins unter dem Mikroskop leicht verfolgen.

Was den Reaktionsmechanismus der Synthese anlangt, so wird die Reaktion aller Wahrscheinlichkeit nach zunächst zur Leukoverbindung des gebromten Methens führen, zum (3,4-Diäthyl-5-brom-pyrryl)-(3′-4′-diäthyl-5′-methylpyrryl)-2-methan, in dem aller Wahrscheinlichkeit nach das Halogen viel lockerer gebunden ist als im Methen, und deshalb die Bromwasserstoffabspaltung mit seinesgleichen in üblicher Weise sich glatt vollzieht, wobei man die Triebkraft der Reaktion in der Tendenz zur Bildung des gegenüber dem „Methan“ stabileren Porphyrinogens erblicken wird. Gestützt wird diese Vermutung durch die Tatsache des Auftretens von

[1]) H. Fischer u. Zerweck, H. 137, S. 242 (1924). Die Arbeit scheint den Herren Kuhn u. Seyffert [B. 61, 2511 und zwar Zeile 8 von oben (1928)] entgangen zu sein. Die spektroskopischen Angaben S. 2516 sind unrichtig, worauf mich Herr Dr. Treibs aufmerksam machte.

[2]) Bei Verwendung von nicht völlig reinem Material vollzieht sich die Umwandlung innerhalb 24 Stunden quantitativ.

Digitized by Google

freiem alkylierten Pyrrol als Nebenprodukt bei der Synthese des Octa-äthylporphyrinogens. Es konnte als Nebenprodukt 2-Methyl-3,4-diäthylpyrrol als Pikrat in krystallisiertem Zustand gefaßt werden. Die Umwandlung des Porphyrinogens in das Porphyrin gelingt mit guter Ausbeute. Auf diesem Wege wurde das Octa-äthylporphin vollkommen halogenfrei erhalten.

Die spektroskopischen Zahlen sind mit denen des Ätioporphyrins identisch, gemessen wurde in Chloroform-Äther, sowie in Chloroform-Eisessig, ferner Pyridin-Äther und Eisessig-Äther.

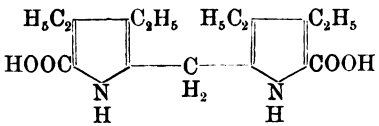
Ein eigenartiges Verhalten zeigt das Octa-äthylporphin in Salzsäure. Hier beobachtet man primär das saure Porphyrinspektrum, identisch mit dem des Ätioporphyrins; nach kurzer Zeit (innerhalb weniger Sekunden, manchmal mehrerer Stunden), tritt statt des sauren Porphyrinspektrums ein anderes, 6—7 Banden zeigendes Spektrum auf, und zwar sobald alles Chlorhydrat auskrystallisiert ist. Das spektroskopische Bild ist offenbar die Absorptionserscheinung des Chlorhydrates selbst und stellt ein Übergangsspektrum zum sogenannten neutralen Porphyrinspektrum dar; bis zu einem gewissen Grade vergleichbar ist diese Erscheinung mit dem Verhalten des Porphyrins in Eisessig nach Verdünnen mit Äther. In Eisessig erscheint zuerst das saure dreibandige Spektrum, das nach dem Verdünnen mit genügend Äther, eventuell unter Zusatz von Wasser, in das sogenannte neutrale vier- bis fünfbandige Spektrum übergeht. Hier kann man oft ein Zwischenstadium beobachten, in dem gleichzeitig saures und neutrales Spektrum sichtbar sind. Beim Octa-äthylporphin tritt als neu dieses siebenbandige Spektrum auf, vermutlich bedingt durch einen ganz bestimmten Neutralitätsgrad des Gesamtmoleküls. Wir wollen versuchen, ob isomere Porphyrine, z. B. die vier Koproporphyrine, durch Erzeugung solcher Übergangsspektren unterschieden werden können, ein Problem, das ja auch praktische Bedeutung besitzt.

Die Einführung von Eisen in das Octa-äthylporphin gelang mit guter Ausbeute. Es wurde Chlor-, Brom- und Jod-Hämin, alle drei prachtvoll kristallisiert erhalten. Spektroskopisch sind die drei Derivate verschieden, ein Hinweis darauf, daß beim Lösen der Hämine in Pyridin keine Abspaltung des Halogens erfolgt. Offenbar entsteht eine Anlagerungsverbindung. Auch das Phyllin krystallisiert gut und zeigt ein typisches zweibandiges Spektrum. Dasselbe gilt für das Kupfersalz. Die Oxydation des Porphyrins ergibt Diäthyl-maleinimid; sie erfolgt auch unter Einwirkung

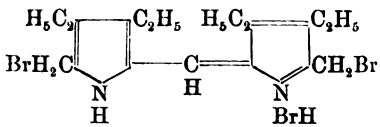
Digitized by Google

des Lichts in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen.[1]) Octa-äthylporphin gibt einen prachtvoll krystallisierenden Tetrabromkörper. Mit Bleisuperoxyd in Chloroform–Eisessig oxydiert, geht Octa-äthylporphin in das in gut ausgebildeten, intensiv gelben Prismen krystallisierende Octa-äthylxanthoporphinogen über, das auch wieder wie in früheren Fällen Krystallwasser zäh zurückhält. Auch das bei 100° konstant getrocknete Präparat enthält noch 2 Mol. Krystallwasser und erst nach Trocknen bei 150° wurden Analysenzahlen erhalten, die zeigen, daß bei der Bildung des Xanthokörpers 4 Sauerstoffatome in das Porphin eingetreten sind. Der Xanthokörper ließ sich wie die übrigen in das Porphyrin zurückführen. Auch hier war das Porphyrin halogenfrei.

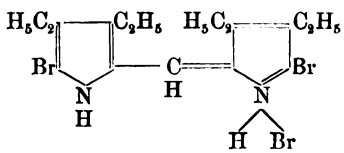
Octa-äthylporphin wurde dann noch analog der Synthese des Iso-ätioporhyrins aufgebaut über 2-Methyl-3,4-diäthyl-5-carbäthoxypyrrol als Ausgangsmaterial, das sich im übrigen als identisch erwies mit dem früher durch katalytische Hydrierung von 2-Methyl-3-vinyl-4-äthyl-5-carbäthoxypyrrol erhaltenen Körper.[2]) Die Bromierung wurde in absolutem Äther durchgeführt und nach Isolierung des Bromkörpers, Verkochen mit Methylalkohol und Verseifung entstand die Methandicarbonsäure XIII,



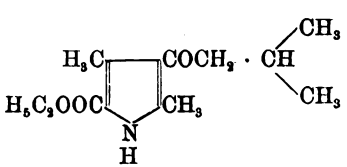
XIII



XIV



XV



XVI

die mit Ameisensäure bei 40° in guter Ausbeute in Octa-

[1]) H. Fischer u. Treibs, A. **457**, 236 (1927).
[2]) H. Fischer u. Stangler, A. **459**, 97 (1927).

Digitized by Google

äthylporphin übergeht, das mit dem früher dargestellten Material keinerlei Schmelzpunktsdepression ergab.

Endlich wurde das 2-Methyl-3,4-diäthylpyrrol mit Ameisensäure und Mineralsäure in gut krystallisierendes Methen übergeführt. Die freie Base wurde aus dem Bromhydrat krystallisiert erhalten, ebenso einige Komplexsalze. Die Bromierung des Methens ergab in guter Ausbeute den Körper XIV, der mit dem 5-5'-kernbromierten Methen XV in der Bernsteinsäureschmelze wieder Octa-äthylporphin ergab. Weiter wurde noch 2,4-Dimethyl-5-formylpyrrol mit Bromüberschuß bromiert, wobei das dreifach bromierte Methen des 2,4-Dimethylpyrrols resultierte. Offensichtlich wird der Formylrest primär abgespalten und die Reaktion verläuft dann genau so wie die Bromierungs-Reaktion des 2,4-Dimethylpyrrols. Im Gegensatz hierzu wurde bei der Bromierung des 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-formylpyrrols, das also lediglich noch eine β-Carbäthoxygruppe trägt, einfach das bromwasserstoffsaure Salz des 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol-methens erhalten.[1]) Hier also tritt die große Tendenz des 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrols zur Methenbildung zutage, hat dies ja sogar bei Kupplungsversuchen mit Pyrrolaldehyden, z. B. 2-Formyl-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol den Formylrest aus dem zugesetzten Aldehyd eliminiert mit dem Erfolg der Methenbildung.[2]) Gelegentlich sollen Versuche durchgeführt werden, um die Haftfestigkeit des Formylrestes in den Pyrrolaldehyden systematisch mit Hilfe von 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol zu prüfen.

Endlich gewannen wir noch das 2,4-Dimethyl-3-isovaleroyl-5-carbäthoxypyrrol (XVI), das in die Isovalerylverbindung übergeführt werden soll, um hieraus die Isovalerylporphyrine zu gewinnen, die von Interesse sind wegen der Beziehungen zu den Umsetzungsprodukten der

---

[1]) Vgl. Dissertation Bäumler, München, Technische Hochschule 1928, S. 27.

[2]) H. Fischer u. Ernst, A. **447**, 146 (1926).

Digitized by Google

Porphyrinester mit Methylmagnesiumjodid, wie wir sie vor kurzem beschrieben haben.[1])

Versuche.

2-Methyl-3-acetyl-4-äthyl-5-carbäthoxypyrrol (I).

15 g trocknes 2-Methyl-4-äthyl-5-carbäthoxypyrrol werden in trocknem Schwefelkohlenstoff gelöst, 10 g Acetylchlorid und 9 g Aluminiumchlorid zugesetzt und am Rückflußkühler auf dem Wasserbad $1^1/_2$ Std. gekocht. Unter starker Chlorwasserstoffentwicklung tritt Aufhellung des Reaktionsgemisches ein unter Abscheidung einer zähen, dunklen Masse. Nun wird bei 0° Wasser zugesetzt und am absteigenden Kühler am Wasserbad vorsichtig erwärmt. Nach Beginn der Zersetzung destilliert der Schwefelkohlenstoff sehr rasch ab. Beim Erkalten erstarrt das Reaktionsprodukt, der abgesaugte Kuchen wird auf Ton zerkleinert. Man extrahiert mit Ligroin, wobei der größte Teil der zähen Verunreinigungen zurückbleibt. Aus dem Extrakt erhält man beim Abkühlen unter Reiben das Acetylpyrrol in graugrünen Krystallen vom Schmelzpunkt 115°, deren Mischschmelzpunkt mit dem aus Propionylessigester und Acetylaceton ringsynthetisch erhaltenen Material keine Depression ergab.

2-Methyl-3-acetyl-4-äthylpyrrol-5-carbonsäure (II).

Man löst 1 g 2-Methyl-3-acetyl-4-äthyl-5-carbäthoxypyrrol in Alkohol, gibt konz. NaOH zu und verdünnt so lange mit Wasser, bis Trübung eintritt. Es wird eine Stunde gekocht, wobei die Flüssigkeit klar wird, dann in kaltes Wasser gegossen, von wenig unverseiftem Material abfiltriert und das Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Bei genügender Reinheit des Ausgangsmaterials erhält man die Carbonsäure sofort in schönen farblosen Nadeln. Schmelzp. 208°. Ausbeute quantitativ. Zur Analyse dreimal aus Alkohol–Wasser umkrystallisiert und im Vakuum bei 90° getrocknet.

[1]) A. **466**, 230—231 (1928).

Digitized by Google

2,517 mg Subst.: 5,675 mg CO_2, 1,437 mg H_2O. — 4,972 mg Subst. 0,327 ccm N (18°, 722 mm).

$C_{10}H_{13}NO_3$	Ber.	C 61,54	H 6,66	N 7,17
	Gef.	„ 61,49	„ 6,39	„ 7,33.

2-Methyl-3-acetyl-4-äthylpyrrol (III).

Die staubtrockene Carbonsäure wird im Schwertkolben erhitzt, wobei sie unter Abgabe von Kohlendioxyd schmilzt und das entstandene α-freie Pyrrol bei 280—290° in das Schwert destilliert und dort erstarrt. Man krystallisiert aus Benzol–Petroläther oder Wasser oder Tetrachlorkohlenstoff um und erhält einheitliche, spießige, verfilzte Krystalle vom Schmelzp. 129°. Zur Analyse viermal aus Benzol–Petroläther umkrystallisiert und im Vakuum bei 78° (Alkoholdampfbad) getrocknet.

2,917 mg Subst.: 7,628 mg CO_2, 2,192 mg H_2O. — 4,527 mg Subst.: 0,377 ccm N (17°, 711 mm).

$C_9H_{13}NO$	Ber.	C 71,52	H 8,61	N 9,27
	Gef.	„ 71,32	„ 8,41	„ 9,17.

2-Methyl-3-acetyl-4-äthyl-5-brompyrrol.

In Anlehnung an die von H. Fischer und Bartholomäus[1]) ausgeführte α-Kernbromierung von 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol wurde folgendermaßen verfahren: 7 g 2-Methyl-3-acetyl-4-äthylpyrrol gelöst in 30 ccm Eisessig werden mit einer Lösung von 7 g Brom in 10 ccm Eisessig versetzt, wobei Erwärmung und Dunkelfärbung eintritt. Nach mehreren Stunden kristallisieren farblose Tafeln vom Schmelzpunkt 149°, schwer löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff und Äther.

Zur Analyse 3 mal aus Alkohol–Wasser umkrystallisiert und bei 78° im Vakuum getrocknet.

4,257 mg Subst.: 7,295 mg CO_2, 2,235 mg H_2O. — 4,010 mg Subst.: 0,222 ccm N (20°, 724 mm). — 11,510 mg Subst.: 9,31 mg AgBr.

$C_9H_{12}NOBr$	Ber.	C 46,95	H 5,22	N 6,08	Br 34,78
	Gef.	„ 46,74	„ 5,87	„ 6,17	„ 34,42.

[1]) H. 87, 268 (1913).

Digitized by Google

2-Methyl-3-brom-4-äthyl-5-brompyrrol.

Das beschriebene 5-Brompyrrol wird kalt in Chloroform suspendiert, einige Tropfen (Überschuß) Brom zugegeben, dann kurz im Wasserbad gekocht und 5—10 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Man setzt nun Petroläther zu, bis keine Trübung mehr entsteht, wobei sich ein zähes Öl abscheidet, das nach längerem Reiben zu langen gebogenen Nadeln erstarrt. Schmelzp. 161°. Die rötliche Substanz wird durch vorsichtiges Verreiben mit Aceton fast farblos.

Zur Analyse 2 mal aus Chloroform–Petroläther unter Tierkohlezusatz umkrystallisiert und im Vakuum bei 78° getrocknet.

3,905 mg Subst.: 4,390 mg CO_2, 1,090 mg H_2O. — 3,192 mg Subst.: 0,132 ccm N (21°, 724 mm). — 6,443 mg Subst.: 9,03 mg AgBr.

$C_7H_9NBr_2$	Ber. C 31,47	H 3,37	N 5,23	Br 59,92
	Gef. „ 30,66	„ 3,12	„ 4,58	„ 59,78.

Bromierung des 2-Methyl-4-äthyl-3-acetylpyrrols.

Man löst in wenig Eisessig kalt auf und läßt 4 Mol Brom in Form einer Lösung von 50 g Brom in 100 ccm Eisessig zufließen. Starke Erwärmung. Nach mehrstündigem Stehen und Reiben krystallisiert bei schwacher Bromwasserstoff-Entwicklung ein Methen in roten Prismen mit blauviolettem Oberflächenglanz, das bis 260° nicht schmilzt. (IV).

Zur Analyse dreimal aus Chloroform–Petroläther umkrystallisiert und im Vakuum bei 56° (Acetondampfbad) getrocknet.

4,848 mg Subst.: 5,270 mg CO_2, 1,300 mg H_2O. — 3,259 mg Subst.: 0,136 ccm N (22°, 723 mm). — 5,069 mg Subst.: 7,290 mg Br.

$C_{16}H_{17}N_2OBr_5$

Ber. C 29,40	H 2,60	N 4,28	Br 61,26
Gef. „ 29,65	„ 3,00	„ 4,59	„ 61,20.

Bei 100° färbt sich das Methen dunkel. Es wurde versucht, die freie Base in Chloroformlösung mittels Natriumcarbonatlösung darzustellen, wobei eine dunkle zähe Masse entstand, die nach sehr langem Stehen und Verreiben mit Methylalkohol fest erhalten wurde. Umkrystallisation gelang mit keinem Lösungsmittel. Schmelzp. (Rohmaterial) 110°. Spontane Zersetzung unter Verkohlung bei 175°. Versuche zur Porphyrinbildung verliefen beim Bromhydrat in allen Fällen negativ. Ebenso der Versuch der Herstellung eines Kupfersalzes.

Digitized by Google

Zur Oxydation wurde 1 g Methen in Eisessig gelöst, mit 0,3 g Chromsäure versetzt und unter den üblichen Bedingungen bei 60—70° oxydiert. Nach dem alkalischen Ausäthern wurde ein brauner Extrakt erhalten, dieser zur Trockene verdunstet und der Rückstand bei 80° im Vakuum sublimiert, wobei farblose Tafeln isoliert wurden. Schmelzpunkt 128°. Ebenso bei der Oxydation mit Bleidioxyd in 40-proc. Schwefelsäure (Bleidioxyd unter Eiskühlung und Turbinieren eingetragen, dann 1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen).

2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-brompyrrol (Platz).

1 g 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol wird in 30 ccm Äther gelöst, mit 1 g Brom (1 Mol) in wenig Äther versetzt. Rotbraunfärbung und Bromwasserstoffentwicklung. Der Äther wird sofort in einem bereitstehenden Scheidetrichter mit Soda ausgeschüttelt, wobei er hellgelb wird. Nach dem Verdampfen im Vakuum hinterbleibt eine gelbe Masse, die aus Alkohol–Wasser umkrystallisiert bei 96° u. Z. schmilzt. Derbe Platten, Ausbeute 88 Proc. Zur Analyse mehrmals aus Alkohol–Wasser umkrystallisiert und im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

0,1482 g Subst.: 7,5 ccm N (16,5°, 701 mm). — 0,1472 g Subst.: 0,112 g AgBr.

$C_9H_{12}O_2NBr$	Ber. N 5,69	Br 32,48
	Gef. „ 5,50	„ 32,46.

5-Brom-4-methyl-3-carbäthoxy-pyrryl-5'-methyl-4'-carbäthoxy-3'-methyl-pyrrolenyl-methen (Platz).

0,6 g des Monobromkörpers werden in wenig Eisessig gelöst und mit 0,4 g Brom = 1 Mol versetzt. Rotfärbung und Bromwasserstoffentwicklung. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 0,33 g; bis 260° kein Schmelzpunkt. Zur Herstellung der freien Base wird in Chloroform gelöst, mit verdünntem NaOH, dann zweimal mit Wasser geschüttelt und die mit Glaubersalz getrocknete Chloroformlösung im Vakuum zur Trockne verdampft, dann aus Aceton–Wasser umkrystallisiert. Schmelz-

Digitized by Google

punkt 153°. Mischschmelzpunkt mit der freien Base des Bromhydrats aus dem 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol ohne Depression.

5,319 mg Subst.: 10,285 mg CO_2, 2,600 mg H_2O. — 5,650 mg Subst.: 2,575 mg AgBr.

$C_{18}H_{21}O_4N_2Br$	Ber.	C 52,80	H 5,17	Br 19,54
	Gef.	„ 52,62	„ 5,47	„ 19,41.

Bis-(2-methyl-4-äthyl-3-acetylpyrryl)-methan.

Man verkocht 2-Methyl-4-äthyl-3-acetylpyrrol mit 40-proc. Formaldehydlösung. Zunächst tritt Lösung ein, doch scheidet sich bereits während des Lösungsprozesses des α-freien Pyrrols das Methan in farblosen quadratischen Blättchen vom Schmelzp. 259° aus. Zur Analyse zweimal aus Pyridin–Wasser umkrystallisiert und im Vakuum bei 110° getrocknet.

2,967 mg Subst.: 7,903 mg CO_2, 2,262 mg H_2O. — 6,052 mg Subst.: 0,473 ccm N (16°, 721 mm).

$C_{19}H_{26}N_2O_2$	Ber.	C 72,61	H 8,28	N 8,21
	Gef.	„ 72,64	„ 8,13	„ 8,76.

Bromierung des Methans.

Man löst in einem weiten Reagensrohr heiß in Eisessig und fügt Bromüberschuß zu. Nach stürmischer Bromwasserstoffentwicklung erhält man beim Erkalten und Reiben das Reaktionsprodukt in feinen ziegelroten Nadeln ohne Schmelzpunkt (VI). Zur Analyse dreimal aus Chloroform–Petroläther umgefällt, wobei intensiv gelbe, in der Durchsicht rote feine Nadeln erhalten wurden. Im Vakuum bei 78° getrocknet.

3,998 mg Subst.: 4,825 mg CO_2, 1,245 mg H_2O. — 3,541 mg Subst.: 0,135 ccm N (20°, 723 mm). — 3,762 mg Subst.: 5,164 mg AgBr.

$C_{15}H_{18}N_2Br_4$	Ber.	C 32,96	H 3,29	N 5,13	Br 58,65
	Gef.	„ 32,91	„ 3,49	„ 4,22	„ 58,42.

2-Brommethyl-3-acetyl-4-äthyl-5-carbäthoxypyrrol.

Die Bromierung verläuft in der Hitze und Kälte gleich. Man löst 1 g 2-Methyl-3-acetyl-4-äthyl-5-carbäthoxypyrrol in Tetrachlorkohlenstoff und gibt 0,35 g Brom (1 Mol) zu.

Digitized by Google

Es fällt augenblicklich ein gut und einheitlich in Nadeln krystallisierender farbloser Körper vom Schmelzp. 120° aus. Umkrystallisation gelang nicht, weshalb der entsprechende Alkohol zur Analyse gebracht wurde. Man löst in Alkohol, gibt in der Hitze bis zur beginnenden Trübung Wasser zu und saugt nach 24 stündigem Stehen die prachtvollen Nadeln des 2-Oxymethyl-3-acetyl-4-äthyl-5-carbäthoxypyrrols ab. Schmelzp. 101°. Zur Analyse zweimal aus Alkohol–Wasser umkrystallisiert und im Vakuum bei 35° (Ätherdampfbad) getrocknet.

4,628 mg Subst.: 10,150 mg CO_2, 2,935 mg H_2O. — 3,372 mg Subst.: 0,175 ccm N (18°, 725 mm).

$C_{12}H_{17}NO_4$	Ber.	C 60,25	H 7,12	N 5,85
	Gef.	„ 59,81	„ 7,09	„ 5,82.

Bis-(2-carbäthoxy-3-äthyl-4-acetylpyrryl)-methan (X).

Das 2-Brommethyl-3-acetyl-4-äthyl-5-carbäthoxypyrrol wird mit Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Formaldehyd verkocht und die heiße Lösung filtriert. Nach dem Erkalten krystallisieren farblose Nadeln vom Schmelzp. 115°. Zur Analyse zweimal aus Alkohol–Wasser umkrystallisiert und bei 56° im Vakuum getrocknet.

4,401 mg Subst.: 10,445 mg CO_2, 3,115 mg H_2O. — 3,100 mg Subst.: 0,181 ccm N (21°, 719 mm).

$C_{23}H_{30}N_2O_6$	Ber.	C 64,25	H 6,98	N 6,52
	Gef.	„ 64,72	„ 7,92	„ 6,41.

2-Brommethyl-3-brom-4-äthyl-5-carbäthoxypyrrol.

Man löst 2-Methyl-3-acetyl-4-äthyl-5-carbäthoxypyrrol in Eisessig oder Benzol, am besten in Tetrachlorkohlenstoff in der Hitze und gibt einen Überschuß an Brom zu. Nach starker Bromwasserstoffentwicklung erstarrt beim Erkalten die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei farbloser Nadeln. Ausbeute: 80 Proc. Schmelzp. 170°. Zur Analyse dreimal aus wenig Chloroform umkrystallisiert und im Vakuum bei 35° getrocknet.

2,998 mg Subst.: 3,948 mg CO_2, 1,131 mg H_2O. — 5,479 mg Subst.: 0,200 ccm N (16°, 724 mm).

$C_{10}H_{13}O_2NBr_2$	Ber.	C 35,39	H 3,82	N 4,12
	Gef.	„ 35,92	„ 4,22	„ 4,30.

Digitized by Google

Auch bei der Bromierung des 2-Methyl-4-äthyl-5-carbäthoxypyrrols in Tetrachlorkohlenstoff mit Brom im Überschuß wird in der Hitze wie in der Kälte dieser Körper erhalten, ebenso bei der Weiterbromierung von 2-Brommethyl-3-acetyl-4-äthyl-5-carbäthoxypyrrol. (Mischschmelzpunkt ohne Depression.)

2-Methyl-3-brom-4-äthyl-5-carbäthoxypyrrol.

Man löst 1 g 2-Methyl-4-äthyl-5-carbäthoxypyrrol in Tetrachlorkohlenstoff und gibt 0,9 g Brom (1 Mol) zu. Sowohl in der Hitze als in der Kälte lebhafte Bromwasserstoffentwicklung. Man läßt den Tetrachlorkohlenstoff abziehen und preßt den Rückstand auf Ton ab. Farblose Prismen. Schmelzp. 124°. Zur Analyse viermal aus Alkohol—Wasser umkrystallisiert und im Vakuum bei 56° getrocknet.

3,748 mg Subst.: 6,360 mg CO_2, 1,975 mg H_2O. — 4,759 mg Subst.: 0,227 ccm N (19°, 723 mm).

$C_{10}H_{14}NO_2Br$	Ber.	C 46,15	H 5,38	N 5,38
	Gef.	„ 46,28	„ 5,89	„ 5,31.

Bromiert man diesen Körper mit 1 Mol Brom in Tetrachlorkohlenstoff weiter, wobei 1 Minute im Wasserbad erhitzt wird, so krystallisiert beim Abkühlen das 2-Brommethyl-3-brom-4-äthyl-5-carbäthoxypyrrol. Mischschmelzpunkt mit dem auf anderem Wege erhaltenen Produkt ohne Depression.

2-Methyl-3-acetyl-4-äthyl-5-propionylpyrrol.

300 g Dipropionylmethan werden in einem 5 Liter-Weithalskolben in 3 Liter Eisessig gelöst und unter Rühren und Kühlung im Kältegemisch mit einer konz. wäßrigen Lösung von 208 g Natriumnitrit tropfenweise versetzt. Nach dem Eintropfen wird bei gewöhnlicher Temperatur noch einige Zeit weiter gerührt und dann 280 g Acetylaceton zugesetzt. Nun wird auf den Kolben ein Waltherkühler aufgesetzt und zur ständigen Beobachtung der Temperatur ein Thermometer eingebracht. Unter lebhaftem Rühren werden nun 650 g Zinkstaub so eingetragen, daß die Temperatur nicht

Digitized by Google

über 70° steigt (eventuell äußere Kühlung durch fließendes Wasser). Nach erfolgtem Eintragen wird sofort auf dem Sandbad so lange gekocht, bis der überschüssige Zinkstaub sich zusammenballt und nun unter kräftigem Rühren in etwa 25 Liter Wasser eingegossen. Es resultieren sehr schöne farblose Nadeln vom Schmelzp. 137°. Ausbeute 75 Proc.

Zur Analyse dreimal aus Alkohol–Wasser umkrystallisiert und bei 56° im Vakuum getrocknet.

4,310 mg Subst.: 11,035 mg CO_2, 3,340 mg H_2O. — 3,605 mg Subst.: 0,248 ccm N (22°, 708 mm).

$C_{12}H_{17}NO_2$	Ber.	C 69,56	H 8,21	N 6,76
	Gef.	„ 69,83	„ 8,67	„ 7,41.

Abspaltung der α-Propionylgruppe.

100 g 2-Methyl-3-acetyl-4-äthyl-5-propionylpyrrol werden in ein erkaltetes Gemisch von 90 ccm Wasser und 240 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen und im Wasserbad so erhitzt, daß die Innentemperatur sich während 2 Stunden in der Grenze zwischen 65 und 70° hält. Nach dem Erkalten wird auf viel, in einer flachen Porzellanschale befindliches Eis gegossen. Das zuerst als zähe, tiefbraune Masse sich abscheidende Reaktionsprodukt erstarrt nach einigem Stehen vollständig zu einem hellen festen Körper, dem 2-Methyl-4-äthyl-3-acetylpyrrol. Nach dem Schmelzen des Eises ist gut zu verrühren und durch Zugabe von Wasser zu prüfen, ob alles Material abgeschieden ist. Man trocknet auf Ton und verwendet das Rohmaterial zur Reduktion nach Wolff-Kishner. Mischschmelzpunkt mit dem durch Decarboxylierung von 2-Methyl-3-acetyl-4-äthyl-5-pyrrolcarbonsäure erhaltenen Material ohne Depression, ebenso derjenige der aus beiden Produkten erhaltenen Methane.

2-Methyl-4-äthylpyrrol aus 2-Methyl-3-acetyl-4-äthyl-5-propionylpyrrol.

Führt man die zur Abspaltung der Propionylgruppe benützte Reaktion bei einer Temperatur über 70° aus, so

Digitized by Google

scheidet sich beim Aufgießen der schwefelsauren Lösung auf Eis kein fester Körper ab. Die Lösung wird unter Kühlung mit Lauge alkalisch gemacht, ausgeäthert und mit ätherischer Pikrinsäure das Pikrat des 2-Methyl-4-äthyl-pyrrols gefällt. Mischschmelzpunkt mit dem Pikrat des 2-Methyl-4-äthylpyrrols aus 2-Methyl-3-carbäthoxy-4-äthyl-5-propionylpyrrol[1]) ohne Depression.

2-Methyl-3,4-diäthylpyrrol (XI).

120 g trocknes 2-Methyl-3-acetyl-4-äthyl-5-carbäthoxy-pyrrol oder 2-Methyl-3-acetyl-4-äthylpyrrol werden im Einsatz eines Autoklaven mit Natriumäthylat aus 566 ccm abs. Alkohol mit 50,4 g Natrium, verrührt und 60 ccm Hydrazinhydrat zugesetzt. Der dicht verschlossene Autoklav wird 12 Stunden auf 160—170° gehalten, wobei Drucke bis zu 60 Atm. beobachtet werden. Die Aufarbeitung geschieht analog der beim Kryptopyrrol beschriebenen, nur erübrigt sich hier die Aufarbeitung des Alkoholdestillats. Die Wasserdampfdestillation des Pyrrols ist beendet, wenn sich im Kühler farblose Nadeln eines Nebenproduktes der Reduktion abscheiden. Das Pyrrol wird im Vakuum fraktioniert und zur Weiterverarbeitung die Fraktion von 98 bis 125°/13 mm Druck verwendet. Die Hauptmenge geht unter diesen Bedingungen bei 104—105° über. Unter normalem Druck siedet das Pyrrol bei raschem Destillieren unzersetzt bei 202—203°. Es ist ein farbloses Öl, an der Luft unbeständig, mit Wasserdampf schwerer flüchtig als Kryptopyrrol und besitzt den den trialkylierten Pyrrolen eigentümlichen Geruch.

$d_{17°}$ = 0,90996 (bestimmt im 5 ccm Pyknometer) Pyknometer leer: 3,0517 g, mit Wasser: 8,0425 g. mit Pyrrol 7,5931 g.

Bestimmung der Molekularrefraktion wurde im Refraktometer nach Pulfrich vorgenommen.

Winkel: 38° 19′ · $n_D^{17°}$ = 1,49879

Gef.: $R_D^{17°}$ = 44,197 Ber.: $C_9H_{15}N$-(C_2)=2 .44,227.

[1]) H. Fischer u. Klarer, A. **450**, 199 (1926).

Digitized by Google

Zur Analyse wurde das Pikrat benutzt, das leicht in Form gelber verwachsener Prismen mit zerschlissenen Querkanten erhältlich ist. Schmelzp. 101°. Zur Analyse dreimal aus Alkohol durch Zugabe von kaltem Wasser umkrystallisiert und im Vakuum bei 35° getrocknet.

4,660 mg Subst.: 8,430 mg CO_2, 2,140 mg H_2O. — 3,260 mg Subst.: 0,449 ccm N (16°, 721 mm).

$C_{15}H_{18}N_4O_7$	Ber.	C 49,18	H 4,92	N 15,30
	Gef.	„ 49,24	„ 5,13	„ 15,43.

Physiologische Wirkung des 2-Methyl-3,4-diäthylpyrrols.

Versuch I. Einer 200 g schweren weißen Ratte wurden 50 mg Pyrrol, in Olivenöl (D. A. B. 5) gelöst, subkutan injiziert (120 mg Pyrrol in 2 ccm Olivenöl). Kurz nach der Injektion juckte das Tier erregt in der Gegend der Schnauze. Nach 2 Stunden erfolgt nach Nahrungsaufnahme vollkommene Apathie, Störung des Gleichgewichtsgefühls. Nach 4 Stunden unter Krampfatmung Exitus. Der erste Harn des Tieres gibt positive Aldehydreaktion. Bei der Sektion des Tieres unmittelbare Todesursache nicht nachweisbar. Bei Öffnung der Harnblase werden wenige Tropfen eines milchig trüben Harns entfernt. Eiweißreaktion mit verdünnter Essigsäure +. Biuretreaktion +.

Versuch II. Einer 200 g schweren Ratte wurden 25 mg Pyrrol in Olivenöl subkutan injiziert. Die Erscheinungen sind dieselben wie bei Versuch I, lediglich tritt der Exitus erst nach 6 Stunden ein. Bei der Sektion des Tieres wurde an der Injektionsstelle in der Haut noch ein größeres Depot Öl gefunden. Aldehydreaktion +.

Versuch III. Einer 24,6 g schweren weißen Maus werden 2,5 mg Pyrrol in Olivenöl subkutan injiziert. Nach der Injektion typisches Jucken an der Schnauze. 12 Stunden zeigt das Tier keine Veränderung, kräftige Nahrungsaufnahme. Nach 12 Stunden allmählich Apathie, Krampfatmung und stoßweises Zucken des Körpers bei dauernd eingerollter Stellung und geschlossenen Augen. Nach 20 Stunden Exitus. Die Sektion ergibt wieder ein Öldepot mit positiver Aldehydreaktion, keine Fluoreszenz unter der Quecksilberlampe. Die Knochen des skelettierten Tieres waren nicht angefärbt.

Versuch IV. Einer 200 g schweren weißen Ratte werden 5 mg Pyrrol in Olivenöl subkutan injiziert. Typisches Jucken an der Schnauze. Nach 3 Stunden Apathie, die 3—4 Stunden anhält, dann rasche Erholung und dauernd normaler Befund. Der erste Harn nach der Injektion zeigte schwache Aldehydreaktion.

2-Methyl-3,4-diäthyl-5-formylpyrrol.

1 g 2-Methyl-3,4-diäthylpyrrol wird in 10 ccm abs. Äther gelöst und 2 ccm wasserfreie Blausäure zugesetzt.

Digitized by Google

Sodann wird unter Kühlung trocknes Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet und das Reaktionsgemisch über Nacht stehen gelassen. Der Äther wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen, mit wäßriger Natronlauge versetzt und bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches gekocht. Die resultierende klebrige Masse erstarrt über Nacht, wird abgesaugt, gewaschen und mehrmals mit Wasser ausgekocht. Aus diesen Auszügen krystallisiert nach mehrtägigem Stehen der Aldehyd in großen farblosen Tafeln mit gezeichneten Flächen. Schmelzpunkt 74°.

Zur Analyse einmal aus Wasser umkrystallisiert und im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

4,292 mg Subst.: 11,380 mg CO_2, 3,580 mg H_2O. — 3,655 mg Subst.: 0,286 ccm N (23°, 721 mm).

$C_{10}H_{15}NO$	Ber.	C 72,72	H 9,99	N 8,48
	Gef.	„ 72,31	„ 9,33	„ 8,56.

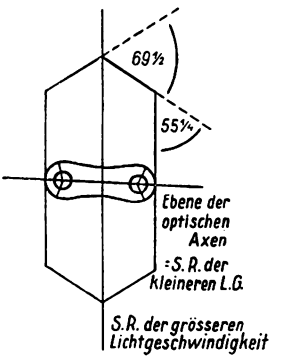
Additionsverbindung von Kupferacetat mit dem Iminchlorhydrat des 2-Methyl-3,4-diäthyl-5-formylpyrrols. Man löst das Iminchlorhydrat in Eisessig und gibt in Siedehitze eine Lösung von Kupferacetat in Eisessig zu. Es scheidet sich ein zähes Öl ab, das beim Reiben zu rotbraunen Prismen erstarrt, die außerordentlich hygroskopisch sind und dabei in ihre Komponenten zerfallen. (Schmelzpunkt etwa 150°. (Haltbar in eingeschmolzenem Zustand.)

Oxydation des 2-Methyl-3,4-diäthylpyrrols zum Diäthyl-maleinimid. (XIII).

Man gibt zu dem Öl einige ccm rauchende Salpetersäure, wobei eine äußerst heftige Reaktion eintritt. Nach 24stündigem Stehen wird unter Kühlung mit Wasser verdünnt, wobei ein amorpher farbloser Körper ausfällt. Man macht sodaalkalisch, äthert aus, verdampft den Äther und erhält einen öligen Rückstand, der nach mehrtägigem Stehen in langgestreckten Prismen krystallisiert. Durch Sublimation im Vakuum bei 70° erhält man das Diäthylmaleinimid in prachtvollen charakteristischen farblosen Krystallen vom Schmelzp. 68° (Mischschmelzpunkt mit dem synthetisch erhaltenen Material ohne Depression).

Digitized by Google

Herr Professor Dr. Steinmetz hatte auch in diesem Falle die große Liebenswürdigkeit, die krystallographische Messung vorzunehmen. „Diäthyl-maleinimid: Krystalle durch Sublimation im Vakuum erhalten, dünne Tafeln von einigen mm im Durchmesser, Seitenflächen nicht genügend gut ausgebildet um Messungen auf dem Goniometer zu ermöglichen. Die Begrenzung der Täfelchen ist langgestreckt sechsseitig, der ebene Winkel zwischen den kürzeren Kanten, den Zonen [0$\bar{1}$1] und [01$\bar{1}$] entsprechend beträgt 69 $^1/_2{}^0$, der zwischen einer langen, der Zone [001] entsprechend, und einer kurzen 55 $^1/_4{}^0$. Normal zur Tafelebene tritt die spitze Bisextrix aus, Ebene der optischen Achse ist $\perp$ zur Tafelebene und der langen Kante. Achsenwinkel nicht sehr groß, schwache Dispersion, Winkel für Blau > als für Rot. Die Schwingungsrichtung der kleineren Lichtgeschwindigkeit in der Tafelebene liegt parallel der Achsenebene. Optisch negativ. Krystallsystem: rhombisch. Sehr geeignet zum Identifizieren!“



Wegen der geringen Menge des analytischen Materials wurde das identische synthetische zur Analyse gebracht.

Synthese des Diäthyl-maleinimids (Helberger).

Aus α-Brombuttersäureester wurde Äthyl-acetbernsteinsäureester[1]) dargestellt, daraus Äthyl-methyl-parakonsäure[2]) und Xeronsäureanhydrid[3]). Die Umsetzung zum Imid erfolgte mit der 15fachen Menge absolut alkoholischen Ammoniaks im Druckrohr bei 100—110°, während drei Stunden. Nach dem Vertreiben des Alkohols und Ammoniaks im Vakuum auf dem Wasserbad hinterblieb ein dicker gelbbrauner Sirup, der nach dem Abkühlen leicht krystallisierte. Zur Reinigung wurde im Vakuum bei 80—90° sublimiert, wobei schöne große farblose Kristalltafeln resultierten. Schmelzp. 68°. Der Geruch erinnert an Ananas. Zur Analyse zweimal sublimiert und im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

5,234 mg Subst.: 12,100 mg CO_2, 3,450 mg H_2O. — 3,451 mg Subst.: 0,277 ccm N (19°, 723 mm).

$C_8H_{11}NO_2$	Ber.	C 62,74	H 7,19	N 9,15
	Gef.	„ 63,05	„ 7,38	„ 8,93.

[1]) Wislicenus u. Cloves, B. 8, S. 1208 (1875).
[2]) Fichter u. Obladen, B. 42, S. 4703 (1909).
[3]) Fichter u. Obladen, B. 42, S. 4703 (1909).

Digitized by Google

Monoxim des Diäthyl-maleinimids. 3 g 2-Methyl-3,4-diäthylpyrrol werden in 75 ccm verdünnter Schwefelsäure eingerührt und es wird so lange tropfenweise konz. Säure zugegeben, bis alles Pyrrol gelöst ist. Sodann wird in Eiskälte tropfenweise unter stetem Rühren eine konz. wäßrige Natriumnitritlösung zugegeben. Es fällt das Oxim in Form schlecht krystallisierter rot gefärbter Blättchen aus. Zur Analyse zweimal aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Farblose Krystalle. Schmelzp. 194°. Im Vakuum bei 78° getrocknet.

4,202 mg Subst.: 8,900 mg CO_2, 2,780 mg H_2O. — 3,352 mg Subst.: 0,578 ccm N (21°, 721 mm).

$C_8H_{12}N_2O_2$	Ber.	C 57,14	H 7,14	N 16,66
	Gef.	„ 57,76	„ 7,40	„ 16,82.

Physiologisches Verhalten des Diäthyl-maleinimids.

Einem etwa 200 g schweren jungen Meerschweinchen werden 16 mg Diäthyl-maleinimid in wäßriger Lösung (in 3 ccm Wasser eben löslich, spez. Gew. der Schmelze größer als das des Wassers) subkutan injiziert. Nach etwa 10 Minuten fällt das Tier mit den Anzeichen eines narkotischen Rausches um, erholt sich jedoch nach einigen Stunden wieder vollkommen.

5,5'-Dimethyl-3,4-3'-4'-tetraäthylpyrryl-pyrrolenyl-methen.

Man gibt zu dem 2-Methyl-3,4-diäthylpyrrol einen Überschuß von Ameisensäure und zur Herstellung des Perchlorats wenig Überchlorsäure. Über freier Flamme wird auf kleines Volumen eingeengt, wobei sich nach dem Erkalten rote Nädelchen abscheiden. Oder zur Herstellung schönerer Krystalle mit blauviolettem Oberflächenglanz wird 1 Stunde im siedenden Wasserbad belassen, wobei die Krystallisation nach längerem Abziehen eintritt. Schmelzp. 173°.

Zur Analyse zweimal aus Chloroform–Petroläther umkrystallisiert und im Vakuum bei 78° getrocknet.

3,303 mg Subst.: 7,200 mg CO_2, 2,280 mg H_2O. — 3,865 mg Subst.: 0,237 ccm N (19°, 722 mm). — 5,406 mg Subst.: 2,030 mg AgCl.

$C_{19}H_{29}N_2O_4Cl$	Ber.	C 59,36	H 7,55	N 7,29	Cl 9,11
	Gef.	„ 59,45	„ 7,73	„ 7,50	„ 9,29.

Analog wird mit Salzsäure das Chlorhydrat, mit Bromwasserstoffsäure das Bromhydrat erhalten, letzteres vom Schmelzp. 202°. Zur Analyse zweimal aus wenig Chloroform mit viel Petroläther umkrystallisiert und bei 78° im Vakuum getrocknet.

3,711 mg Subst.: 1,970 mg AgBr.

$C_{19}H_{29}N_2Br$ Ber. Br 21,91 Gef. Br 22,59.

Digitized by Google

Zur Herstellung der freien Base wird das umkrystallisierte Bromhydrat in reinem Alkohol gelöst und vorsichtig konz. Ammoniak bis zur bleibenden Trübung zugesetzt. Beim Erkalten und Reiben krystallisiert die freie Base in prachtvollen gelbroten Rhomben, die sehr hinfällig sind.

Schmelzp. 92°. Zur Analyse zweimal aus Alkohol durch Zugabe von konz. Ammoniak umkrystallisiert und bei 35° im Vakuum getrocknet.

4,286 mg Subst.: 12,535 mg CO_2, 3,800 mg H_2O. — 2,960 mg Subst.: 0,284 ccm N (23°, 713 mm).

$C_{19}H_{28}N_2$	Ber.	C 80,30	H 10,12	N 10,12
	Gef.	„ 79,76	„ 9,92	„ 10,38.

Kupferkomplexsalz. Das Perchlorat des Methens wird in Alkohol gelöst und in der Siedehitze ammoniakalische Kupferlösung zugefügt. Nach kurzem Aufkochen krystallisiert das Salz beim Erkalten in schön grünblauen Prismen. Schmelzp. 176°. Zur Analyse zweimal aus Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum bei 78° getrocknet.

4,672 mg Subst.: 12,365 mg CO_2, 3,590 mg H_2O, 0,571 mg CuO. — 4,035 mg Subst.: 0,342 ccm N (18°, 724 mm).

$C_{38}H_{54}N_4Cu$	Ber.	C 72,49	H 8,59	N 8,90	Cu 10,09
	Gef.	„ 72,18	„ 8,60	„ 8,83	„ 9,76.

5,5'-Brommethyl-3,4-3'-4'-tetraäthylpyrryl-pyrrolenyl-methen.

0,5 g des Bromhydrates des 5,5'-dimethyl-3,4,3'-4'-tetraäthylpyrryl-pyrrolenyl-methens werden in wenig Eisessig aufgeschlämmt und eine Lösung von 0,43 g Brom (2 Mol) in wenig Eisessig zugegeben und $1^1/_2$ Stunden im siedenden Wasserbad gelassen. Beim Erkalten krystallisieren rote Prismen mit prachtvoll blaugrünem Oberflächenglanz ohne Schmelzpunkt. Zur Analyse zweimal aus Chloroform–Petroläther umkrystallisiert und im Vakuum bei 56° getrocknet.

4,407 mg Subst.: 7,155 mg CO_2, 2,215 mg H_2O. — 2,916 mg Subst.: 0,159 ccm N (20°, 721 mm). — 8,965 mg Subst.: 9,555 mg AgBr.

$C_{19}H_{27}N_2Br_3$	Ber.	C 43,59	H 5,16	N 5,36	Br 45,88
	Gef.	„ 44,28	„ 5,63	„ 6,03	„ 45,36.

5-Brom-3,4-diäthylpyrryl-5'-methyl-3'-4'-diäthylpyrrolenyl-methen (XII).

Perbromid. 1 g 2-Methyl-3,4-diäthylpyrrol wird in 5 ccm Eisessig gelöst und dazu bei Tageslicht 7,5 ccm einer

Digitized by Google

Lösung von 50 g Brom in 100 ccm Eisessig gegeben. Starke Erwärmung, Bromwasserstoffentwicklung und Grünfärbung der Lösung. Beim Abkühlen krystallisiert das Brommethen in roten Blättchen, mit blauviolettem Oberflächenglanz. Schmelzp. 132°. Ausbeute 54—55 Proc. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man im gleichen Gefäß zwei verschiedene Krystallisationen, einerseits sehr schöne blau-violette Blättchen, häufig durchwachsen, anderseits sehr kleine Blättchen von intensiv roter Farbe ohne Oberflächenglanz. Die Krystalle wurden aussortiert, der Mischschmelzpunkt ergab keine Depression. Zur Analyse zweimal aus Eisessig umkrystallisiert und im Achatmörser zu einem blaßroten Pulver verrieben, bei 56° im Vakuum getrocknet.

4,901 mg Subst.: 7,645 mg CO_2, 2,405 mg H_2O. — 6,198 mg Subst.: 0,316 ccm N (19°, 723 mm). — 5,366 mg Subst.: 5,725 mg AgBr.

$C_{18}H_{20}N_2Br_3$	Ber.	C 42,35	H 5,09	N 5,49	Br 47,05
	Gef.	„ 42,54	„ 5,49	„ 5,68	„ 45,62.

Bromhydrat. Krystallisiert man das Perbromid aus Benzol–Petroläther um, so erhält man rote Blättchen mit grünlichem Oberflächenglanz. Schmelzp. 194°. Mischschmelzpunkt mit dem Perbromid ergibt schwache Depression (1°). Zur Analyse zweimal aus Benzol–Petroläther umkrystallisiert und im Vakuum bei 78° getrocknet.

5,722 mg Subst.: 10,450 mg CO_2, 2,600 mg H_2O. — 3,073 mg Subst.: 0,176 ccm N (17°, 723 mm). — 6,703 mg Subst.: 5,708 mg AgBr.

$C_{18}H_{20}N_2Br_2$	Ber.	C 50,23	H 6,04	N 6,51	Br 37,20
	Gef.	„ 49,81	„ 5,07	„ 6,42	„ 36,24.

Freies Methen. Man löst das Perbromid oder das Bromhydrat heiß in Alkohol und gibt tropfenweise wäßriges Ammoniak bis zur bleibenden Trübung zu, erhitzt nochmals zur Lösung und reibt beim Erkalten. Män erhält einheitlich krystallisierte verfilzte Nadeln von braunroter Farbe. Schmelzp. 97°. An der Luft verwittern die Krystalle sehr rasch. Zur Analyse zweimal aus Alkohol–Wasser umkrystallisiert und bei 35° im Vakuum getrocknet.

4,667 mg Subst.: 10,250 mg CO_2, 3,020 mg H_2O. — 3,632 mg Subst.: 0,265 ccm N (17°, 723 mm). — 8,090 mg Subst.: 4,748 mg AgBr.

Digitized by Google

$C_{18}H_{25}N_2Br$	Ber.	C 61,88	H 7,16	N 8,02	Br 22,92
	Gef.	„ 59,90	„ 7,24	„ 8,15	„ 24,98.

Rückverwandlung der freien Base in das Bromhydrat. Man löst kalt in Eisessig, gibt einige Tropfen Eisessig-Bromwasserstoff zu und schüttelt etwa 1 Minute. Sodann wird vorsichtig unter ständigem Reiben Wasser zugegeben, wobei das Bromhydrat krystallisiert. Mischschmelzpunkt mit dem aus dem Perbromid erhaltenen Material ohne Depression.

Octa-äthylporphin.

Zur präparativen Darstellung eignet sich das beschriebene Perbromid am besten.

1. Mit Bromwasserstoff-Eisessig. 0,5 g des Bromkörpers werden mit 15 ccm Eisessig-Bromwasserstoff $2^1/_2$ Stunden im Druckrohr auf 160—170° erhitzt. Der Röhreninhalt mit intensivem Porphyrinspektrum wird mit Eisessig herausgespült, sehr viel Äther zugesetzt, mit Wasser stark verdünnt und etwas krystallisiertes Natriumacetat zugegeben. Das Porphyrin geht in Äther, stark fluoreszierende Methene verbleiben in der Essigsäure. Die ätherische Lösung wird filtriert und erschöpfend mit 10-proc. Salzsäure ausgezogen, wobei rasch zu arbeiten ist, da das Chlorhydrat sofort auszufallen beginnt. Nach zwölfstündigem Stehen ist es quantitativ in Form äußerst feiner Nadeln von blauvioletter Farbe auskrystallisiert. Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Chloroform. Zur Umkrystallisation wird heiß in möglichst wenig Aceton gelöst, filtriert und mit Petroläther gefällt. Feine Nadeln, im auffallenden Licht violett, im durchfallenden rotbraun. Schmelzpunkt 318°.

Sollte im ersten Ätherauszug Porphyrin ausflocken, so wird filtriert, der Rückstand mit heißem Eisessig erschöpfend ausgezogen, die Eisessiglösung mit Chloroform versetzt, mit Wasser verdünnt, getrennt und das Chloroform verdampft. Der Rückstand wird mit NaOH versetzt, ausgeäthert, der Äther mehrmals gewaschen und dann mit 10-proc. HCl das Chlorhydrat extrahiert.

Zur Darstellung des freien Porphyrins wird das Chlorhydrat heiß in Aceton gelöst, die Lösung mit Chloroform

Digitized by Google

versetzt und das Gemisch mit wäßrigem Ammoniak ausgeschüttelt, bis das neutrale Porphyrinspektrum erscheint. Nun wird getrennt und das Aceton mit Wasser herausgewaschen, die Chloroformlösung getrocknet, stark eingeengt und heiß mit dem 6—10fachen Volumen heißen Methylalkohols versetzt. Beim Abkühlen krystallisiert das Octa-äthylporphin in blauvioletten Prismen, die häufig verwachsen (Andreaskreuze) und gezahnt sind. Schmelzp. 318° (Maquenne-Block beim langsamen Erhitzen).

Das Material ist stark halogenhaltig. Zur Analyse umkrystallisiert aus Chloroform–Methylalkohol, dann Pyridin, dann Essigsäureanhydrid, Salzsäurezahl 8.

Getrocknet bei 100° im Vakuum.

4,642, 4,873, 4,848 mg Subst.: 13,460, 14,100, 14,120 mg CO_2. 3,545, 3,720, 3,725 mg H_2O. — 3,897, 3,885 mg Subst.: 2,92, 2,97 ccm $^n/_{100}$-HCl (Mikro-Kjeldahl). — 4,634, 1,932 mg Subst.: 0,184, 0,085 mg AgBr.

$C_{36}H_{46}N_4$.

Ber. C 80,84 H 8,68 N 10,48 Br 0,00
Gef. „ 79,08, 78,92, 79,49 „ 8,55, 8,54, 8,60 „ 10,50, 10,71 „ 1,69, 1,87.

2. Mit Bernsteinsäure. $^1/_2$ g des Perbromids wird mit 1 g Bernsteinsäure innig verrieben und im Reagenzglas im Ölbad $^1/_2$ Stunde auf 180° erhitzt. Unter reichlicher Bromwasserstoffentwicklung schmilzt die Masse nieder. Nach dem Erkalten wird das fein zerriebene Reaktionsgemisch im Soxhlet zunächst mit Äther extrahiert, dann das entstandene Porphyrinbromhydrat mit Chloroform ausgezogen, die Chloroformlösung mit Ammoniak durchgeschüttelt, mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und nach der üblichen Weise das Octa-äthylporphyrin isoliert. Ausbeute 35 Proc.

4,190 mg Subst.: 12,090 mg CO_2, 3,145 mg H_2O. — 2,331 mg Subst.: 0,218 ccm N (17°, 713 mm). — 0,948 mg Subst.: 0,59 mg AgBr.

$C_{36}H_{46}N_4$	Ber.	C 80,84	H 8,68	N 10,48	Br 0,00
	Gef.	„ 78,70	„ 8,40	„ 10,33	„ 3,61.

Octa-äthylporphyrinogen.

Man löst entweder Perbromid oder Bromhydrat heiß in Eisessig, kühlt schroff ab und gibt langsam einen Über-

Digitized by Google

schuß von Zinkstaub zu. Nun wird langsam zum Sieden erhitzt, wobei schwache Wasserstoffentwicklung eintritt. Nach der Aufhellung der Reaktionsflüssigkeit wird vom Zinkschlamm abgesaugt und nach Abkühlung das Filtrat langsam unter ständigem Reiben mit Wasser versetzt. Es scheiden sich farblose, an den Querkanten zerschlissene Prismen ab, die sich sowohl in der Mutterlauge, als nach dem Absaugen an der Luft sehr rasch dunkel färben. Um diese Leukoverbindung der Analyse zuzuführen, wurde sehr rasch gearbeitet und in Kohlendioxyd-Atmosphäre abgesaugt. Zur Analyse aus Eisessig oder Methylalkohol durch Zugabe von Wasser umkrystallisiert, unter CO_2 abgesaugt und in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Revolverexsiccator, der nachträglich evakuiert wird, bei 78° getrocknet. Schmelzp. 184°.

3,917 mg Subst.: 11,365 mg CO_2, 3,425 mg H_2O. — 2,463 mg Subst.: 0,226 ccm N (18°, 714 mm).

$C_{36}H_{52}N_4$	Ber.	C 80,00	H 9,63	N 10,37
	Gef.	„ 79,13	„ 9,78	„ 10,11.

Durch Oxydation an der Luft geht das Rohmaterial im Verlaufe von 24 Stunden quantitativ, das reine, umkrystallisierte dagegen in 3—4 Wochen noch nicht restlos in das Octa-äthylporphin über, indem die großen Prismen der Leukoverbindung direkt in die kleinen Blättchen des Porphyrins zerfallen. Auf diesem Wege konnte das Octaäthylporphin absolut halogenfrei erhalten werden. Zur Analyse einmal aus Chloroform–Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 322°. Im Vakuum bei 100° getrocknet.

4,433 mg Subst.: 13,090 mg CO_2, 3,560 mg H_2O. — 3,716 mg Subst.: 0,362 ccm N (21°, 717 mm).

$C_{36}H_{46}N_4$	Ber.	C 80,84	H 8,68	N 10,48
	Gef.	„ 80,53	„ 8,98	„ 10,67.

Bei der Isolierung des Octa-äthylporphyrinogens tritt der Geruch nach freiem alkyliertem Pyrrol auf. Zur Isolierung desselben wurde das essigsaure Filtrat stark mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, der Äther mehrmals mit Wasser gewaschen, dann ätherische Pikrinsäure zugesetzt und das Pikrat des 2-Methyl-3, 4-diäthylpyrrols erhalten (identifiziert durch Mischschmelzpunkt). Zur Prüfung auf weitere Spaltstücke wurde die ätherische Lösung mit Pikrinsäure übersättigt, sodann

Digitized by Google

abgedampft, und der aus Pikrat und freier Pikrinsäure bestehende Rückstand mit Petroläther ausgezogen, dieser gewaschen, getrocknet und verdampft. Als Rückstand hinterblieb sehr wenig eines dunkelbraun gefärbten Öles, das den typischen Geruch alkylierter Pyrrole besaß und stark positive Aldehydreaktion ergab. Ein Azofarbstoff war infolge der geringen Menge des Öles nicht zu fassen.

Spektroskopische Daten des Octa-äthylporphins.

Löst man das Porphin kalt in einem Gemisch von Eisessig mit Chloroform, so erhält man neutrales und saures Spektrum nebeneinander, gibt man Äther zu, so wird das reine saure Spektrum allein erhalten, nach Verdünnen mit Wasser in der Chloroform-Ätherschicht das rein neutrale Spektrum.

Octa-äthylporphin, gemessen in Chloroform-Ätherlösung:

I. 621,8; II. 605,4 (schwach); III. vorbeschattet ab 581,7, Maximum 567,4; IV. 528,2; V. 494,7; Endabsorption 432.

Gemessen in Eisessig-haltigem Äther:

I. 622,8; II. 596,9 (schwach); III. vorbeschattet ab 581,1, Maximum 567,9; IV. 528,2; V. 494,8; Endabsorption 436,3.

Identisch mit Ätioporphyrin in Eisessig-Äther, ferner mit Octaäthylporphin und Ätioporphyrin, je in pyridinhaltigem Äther.

Saures Spektrum, gemessen im Gemisch Chloroform-Eisessig-Äther.

I. 596,4; II. 575,7 (schwach); III. 551,7.

Gemessen in 8-proc. HCl: vor Abscheidung des Chlorhydrats:

I. 591,6; II. 571,8 (schwach); III. 548,0.

Nach Abscheidung des Chlorhydrats:

I. 595,7; II. 588,2; III. 579,6; IV. 573,5; V. 568,2; VI. 555,7; VII. 548,3.

Reihenfolge der Intensität: VII, I, VI, II, III, IV, V.

Chlorhydrat gelöst in Chloroform:

I. 599,0; II. 577,7; III. 555,0.

Messung in konz. HCl:

I. 596,4; II. 576,0; III. 550,6.

Messung des Bromhydrats in 8-proc. Bromwasserstoffsäure:

I. 590,1; II. 569,8 (schwach); III. 548,7.

Hämin des Octa-äthylporphins.

Man löst das Chlorhydrat in wenig Eisessig und gibt eine Lösung von Ferrichlorid in Eisessig zu. Unter Zusatz von krystallisiertem Na-Acetat wird so lange gekocht,

Digitized by Google

bis der Farbenumschlag noch schmutzigbraun eintritt. Man läßt 24 Stunden stehen und erhält das Hämin in blauvioletten Würfeln. Man saugt ab, wäscht mit heißem Wasser das Natriumacetat heraus. Die analoge Darstellung aus freiem Porphyrin liefert fast halogenfreies Material. Beim Umkrystallisieren aus Chloroform–Eisessig wurden zuerst prachtvolle, fast $^1/_2$ cm lange Nadeln erhalten, und aus der Mutterlauge nach dem Absaugen die Hauptmenge in sehr schönen kleinen Nadeln. Sintern bei 280—300°. Zur Analyse zweimal aus Chloroform–Eisessig umkrystallisiert und im Vakuum bei 100° getrocknet.

4,227 mg Subst.: 10,615 mg CO_2, 2,610 mg H_2O, 0,519 mg Fe_2O_3. — 3,697 mg Subst.: 0,306 ccm N (21°, 728 mm). — 3,255 mg Subst.: 0,815 mg AgCl.

$C_{36}H_{44}N_4FeCl$	Ber.	C 69,34	H 7,06	N 8,98	Fe 8,98	Cl 5,62
	Gef.	„ 68,49	„ 6,90	„ 9,21	„ 8,58	„ 6,19.

Auch dieses Material hält also noch Halogen fest. Die Halogenbestimmung für mehrmals umkrystallisiertes Hämin aus Chlorhydrat ergab:

2,391 mg Subst.: 0,635 mg AgCl.

$C_{36}H_{44}N_4FeCl$	Ber. Cl 5,62	Gef. Cl 6,79.
$C_{36}H_{44}N_4FeCl_2$	Ber. „ 10,64	

Spektroskopischer Befund: Hämin in Chloroformlösung.

I. 642,1; II. 579,5 (sehr schwach); III. 540,3; IV. 502,9; E.-Abs. 436,7.

Hämin gelöst in Pyridin.

I. 635,3; II. 546,8; III. 513,9; E.-Abs. 464,9.

Hämochromogenspektrum (Pyridinlösung + Hydrazinhydrat).

I. 550,1; II. 523,7; E.-Abs. nicht meßbar.

Bromhämin des Octa-äthylporphins. Die Herstellung erfolgt analog der des Chlorhämins mit Ferribromid. Nach einigen Sekunden fällt das Hämin in schlecht ausgebildeten Blättchen aus. Zur Analyse zweimal aus Chloroform–Eisessig umkrystallisiert und die prachtvollen blauen Nadeln im Vakuum bei 100° getrocknet.

3,960 mg Subst.: 9,460 mg CO_2, 2,390 mg H_2O, 0,474 mg Fe_2O_3. — 3,564 mg Subst.: 0,284 ccm N (20°, 728 mm). — 3,590 mg Subst.: 1,065 mg AgBr.

$C_{36}H_{44}N_4FeBr$	Ber.	C 64,66	H 6,58	N 8,38	Fe 8,38	Br 11,97
	Gef.	„ 65,90	„ 6,76	„ 8,88	„ 8,37	„ 12,62.

Digitized by Google

Spektroskopischer Befund: Hämin gelöst in Chloroform.

I. Maximum 644,6, nachbeschattet bis 622,3; II. 540,8; III. 501,9; E.-Abs. 444,5.

Jodhämin des Octa-äthylporphins. Darstellung analog mit Ferrojodid, wobei sich nach wenigen Sekunden das Jodhämin quantitativ in Form würfel- oder blättchenförmiger Krystalle abscheidet, die im durchfallenden Licht grün, im auffallenden blauviolett erscheinen. Zur Analyse zweimal aus Chloroform–Eisessig umkrystallisiert (Blättchen) und im Vakuum bei 100° getrocknet.

4,493 mg Subst.: 9,995 mg CO_2, 2,625 mg H_2O, 0,500 mg Fe_2O_3. — 3,910 mg Subst.: 0,285 ccm N (21°, 728 mm). — 3,480 mg Subst.: 1,320 mg AgJ.

$C_{36}H_{44}N_4FeJ$	Ber.	C 60,42	H 6,15	N 7,83	Fe 7,83	J 17,76
	Gef.	„ 60,67	„ 6,58	„ 8,11	„ 7,88	„ 20,50.

Spektroskopischer Befund: Hämin gelöst in Chloroform.

I. 650,6; II. 545,5; III. 508,5 (sehr schwach); E.-Abs. 458,0.

Phyllin des Octa-äthylporphins.

Chlorhydrat oder freies Porphin wird mit einem Überschuß an Magnesiumoxyd und methylalkoholischem Kali im Druckrohr im Silbereinsatz 4 Stunden auf 180° erhitzt. Die resultierende Lösung ist kirschrot gefärbt. Man treibt durch starkes Verdünnen mit Wasser in Äther, wäscht diesen gut aus, reinigt durch Ausschütteln mit 2-proc. HCl, wäscht noch mehrmals mit Wasser und entfernt den Äther im Vakuum. Das Phyllin krystallisiert in prachtvollen Rhomben von blauvioletter Farbe. Bis 400° kein Schmelzpunkt. Zur Analyse wurde zweimal aus Pyridin durch Zugabe von wenig heißem Wasser umkrystallisiert. Es resultierten schiefwinklig abgeschnittene Täfelchen, die bei 100° im Vakuum getrocknet wurden, wobei sie anscheinend Krystallpyridin abgaben.

3,597 mg Subst.: 10,230 mg CO_2, 2,650 mg H_2O, 0,242 mg MgO. — 3,460 mg Subst.: 0,307 ccm N (19°, 717 mm).

$C_{36}H_{44}N_4Mg$	Ber.	C 77,69	H 7,92	N 9,93	Mg 4,37
	Gef.	„ 77,57	„ 8,23	„ 9,80	„ 4,05.

Spektroskopischer Befund: Phyllin in Ätherlösung.

I. 579,5, nachbeschattet bis 566,2; II. vorbeschattet ab 558,6, Maximum 540,3, nachbeschattet bis 521,2; E.-Abs. 430,5.

Digitized by Google

Kupferkomplexsalz des Octa-äthylporphins.

Man löst Chlorhydrat oder Porphin heiß in Eisessig, gibt etwas krystallisiertes Natriumacetat zu und sodann eine heiße Lösung von Kupferacetat in Eisessig. Schon in der Hitze krystallisiert das Kupfersalz in feinen roten Nadeln aus. Schmelzp. 310°. Zur Analyse zweimal aus Chloroform–Eisessig umkrystallisiert und bei 100° im Vakuum getrocknet.

3,020 mg Subst.: 7,865 mg CO_2, 1,995 mg H_2O, 0,388 mg CuO. — 3,101 mg Subst.: 0,284 ccm N (21°, 719 mm).

$C_{36}H_{44}N_4Cu$	Ber.	C 72,55	H 7,38	N 9,40	Cu 10,66
	Gef.	„ 71,03	„ 7,40	„ 9,79	„ 10,25.

Oxydation des Octa-äthylporphins mit rauchender Salpetersäure.

Wenig Octa-äthylporphin wird mit einigen Kubikzentimetern rauchender Salpetersäure übergossen. Die zuerst blutrote Farbe der Lösung verfärbt sich rasch nach Grün.

Spektroskopischer Befund:

Nach 15 Minuten. I. 630,2; II. 577,3; Endabsorption 516,8.

Nach 3 Stunden. I. 639,8 (schwach); II. 589,3; Endabsorption 507.

Nach 24 Stunden. I. 646,9 (schwach); II. 592,0; Endabsorption 509,8 (undeutlich).

Nach 48 Stunden. I. Absorption bis 635,5 (schwach); II. 595,6; E.-Abs. 508,9.

Nach vierwöchentlichem Stehen ist die grüne Lösung ohne Spektrum. Wird nach dem vollständigen Umschlag nach Grün durch Aufgießen auf Eis der Versuch unterbrochen, die wäßrige Lösung sodaalkalisch gemacht, ausgeäthert, der Äther im Vakuum entfernt, so wird ein zähes Öl erhalten, das nach monatelangem Stehen nicht zur Krystallisation zu bringen ist. Bei der Aufarbeitung der spektrumfreien grünen salpetersauren Lösung wurde ebenso nach der Vakuumsublimation ein Öl erhalten, aus dem sich nach monatelangem Stehen einzelne sehr schlecht ausgebildete Krystalle abschieden.

Oxydation des Octa-äthylporphins mit Wasserstoffsuperoxyd.

Man löst das Porphin in konz. Schwefelsäure und gibt unter äußerer Kühlung so lange etwa 10—15-proc. Wasserstoffsuperoxyd zu, bis die Farbe der Reaktionsflüssigkeit nach Grün umgeschlagen hat. Beim Aufgießen auf Eis flockt eine armorphe grüne Substanz aus. Man äthert die Lösung aus, wäscht den Äther und entfernt unverändertes Octa-äthylporphin durch Ausschütteln mit 10-proc. Salzsäure, wäscht nochmals und entfernt den Äther im Vakuum. Die ätherische Lösung zeigt eine große Anzahl von Absorptionsstreifen, zwei sehr scharfe charakteristische im Rot und mehrere deutliche im violetten

Digitized by Google

Teil des Spektrums. Die nach der Entfernung des Äthers zurückbleibende Substanz zeigt Dichroismus, ist im durchfallenden Licht grün, im auffallenden blauviolett. In Chloroform erhält man eine blauviolette, grün tingierende Lösung, in Äther rotviolett, schwach grün tingierend.

Der Farbstoff ist auch in Aceton leicht löslich, schwerer dagegen das ebenfalls gebildete Diäthyl-maleinimid, das bei vorsichtiger Behandlung auf diese Weise abgetrennt werden kann und durch Vakuumsublimation (80—90°) krystallisiert erhalten wurde. Die Acetonlösung des Farbstoffs wird stark eingeengt, mit Methylalkohol versetzt, das Gemisch weiter eingeengt. Nach mehrtägigem Stehen krystallisieren sehr wenige dunkelblaue Prismen.

Photooxydation des Octa-äthylporphins.

10 mg Octa-äthylporphin werden in 30 ccm eines Chloroform–Acetongemisches (1 : 1) gelöst und so lange der freien Sonnenbestrahlung in einem Quarzkolben ausgesetzt, bis fast Entfärbuug eingetreten ist. Im Vakuum wird das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand, der starken Imidgeruch aufweist, wird mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung in der üblichen Weise aufgearbeitet. Bei der Sublimation des Rückstandes wird krystallisiertes Imid erhalten. Der Rückstand der Ätherauszüge ist spielend leicht in Aceton, ebenso in Natronlauge löslich. Beim Versetzen der Acetonlösung mit Petroläther entsteht eine leichte Trübung. Beim langsamen Verdunsten der Lösungsmittel erhält man sehr wenige farblose Prismen als Rückstand.

Bromierung des Octa-äthylporphins.

Eine nicht zu konzentrierte warme Eisessiglösung des Octa-äthylporphins wird mit einem Überschuß von Brom versetzt. Der Bromkörper fällt sofort in feinen Nädelchen von hell blauvioletter Farbe aus. Er ist vollständig unlöslich in Eisessig, leicht löslich in Chloroform, aus dem mit Petroläther ein schlecht krystallisierter Körper abgeschieden werden kann. Die Lösung zeigt das saure Porphyrinspektrum, das bei Zugabe von Pyridin sofort in das neutrale übergeht. Der Körper besitzt keinen Schmelzpunkt, färbt sich aber ab 120° dunkel. Er wurde ohne Umkrystallisation zur Analyse gebracht und im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei gewöhnlicher Temperatur zur Konstanz getrocknet.

3,539 mg Subst.: 6,420 mg CO_2, 1,840 mg H_2O. — 3,840 mg Subst.: 0,163 ccm N (20°, 724 mm). — 3,432 mg Subst.: 3,070 mg AgBr.

$C_{36}H_{46}N_4Br_4$	Ber.	C 50,59	H 5,38	N 6,55	Br 37,47
	Gef.	„ 49,19	„ 5,78	„ 5,78	„ 38,07.

Digitized by Google

2-Methyl-3,4-diäthyl-5-carbäthoxypyrrol.

11,76 g Magnesiumspäne werden in der üblichen Weise nach Grignard mit einer ätherischen Lösung von 44,1 g Bromäthyl versetzt, sodann 25 g 2-Methyl-3,4-diäthylpyrrol in abs. ätherischer Lösung vorsichtig zugetropft, sodann 1—2 Stunden gekocht und nach dieser Zeit bei 0° 31,6 g Chlorkohlensäureester in abs. ätherischer Lösung vorsichtig zugegeben. Nun wird 3 Stunden gekocht und dann bei gewöhnlicher Temperatur mit konz. wäßriger Ammoniumchloridlösung vorsichtig zersetzt. Die ätherische Lösung wird getrocknet und der Äther im Vakuum abdestilliert, der krystallisierte Rückstand unter Zugabe von 5—10 ccm Aceton in heißem Sprit gelöst, filtriert und in Eiswasser gestellt. Es krystallisieren prachtvolle farblose Nadeln. Das Filtrat dieser Krystallisation wird bei Eiswasserkühlung vorsichtig unter Rühren mit Wasser versetzt, bis die Masse zu einem Brei erstarrt. Es ist so eine zweite Krystallisation von befriedigender Reinheit zu erhalten. Schmelzp. 75°. Ausbeute 55%. Der Mischschmelzpunkt mit dem durch Hydrierung von 2-Methyl-4-äthyl-5-carbäthoxy-3-vinylpyrrol[1]) erhaltenen Produkt war ohne Depression.

Zur Analyse wurde zweimal aus kaltem Alkohol durch Zusatz von kaltem Wasser umkrystallisiert und im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

3,957 mg Subst.: 11,030 mg CO_2, 3,350 mg H_2O. — 3,196 mg Subst.: 0,204 ccm N (21°, 718 mm).

$C_{12}H_{19}NO_2$	Ber.	C 68,89	H 9,09	N 6,69
	Gef.	„ 69,13	„ 9,47	„ 7,00.

Bromierung des 2-Methyl-3,4-diäthyl-5-carbäthoxypyrrols.

1 g Pyrrol wird in 10 ccm absolutem Äther gelöst und 0,76 g mit konz. Schwefelsäure getrocknetes Brom (1 Mol) zugegeben. Unter Bromwasserstoffentwicklung scheidet sich zunächst ein dunkles Öl ab, das nach einigem Stehen und Reiben schlecht krystallin erstarrt. Durch vorsichtigen tropfenweisen Zusatz von Benzol kann das Erstarren

[1]) H. Fischer u. Stangler, A. 459, S. 69 (1927).

Digitized by Google

befördert werden. Umkrystallisation gelang auf keinem Wege. Schmelzp. (Rohmaterial) 105°. Ausbeute 46 Proc. Das unbeständige Rohmaterial wird rasch weiter verarbeitet.

Bis-(2-carboxy-3,4-diäthylpyrryl)-methan (XIII).

Das 2-Brommethyl-3,4-diäthyl-5-carbäthoxypyrrol wird mit einem Überschuß von Methylalkohol, dem einige Tropfen Formaldehydlösung zugefügt sind, 6 Stunden lang verkocht. Da das Dicarbäthoxy-methan auf keinem Wege isolierbar war, wurde zur Verseifung die methylalkoholische Lösung mit verdünnter Natronlauge versetzt, bis sich die Reaktionsflüssigkeit trübt. Dann wird 3 Stunden gekocht, wobei Lösung eintritt und schwache Fluoreszenz beobachtet wird. Der Methylalkohol wird verdampft, der wäßrige Rückstand mit viel Wasser verdünnt, nach einigem Stehen filtriert, auf 0° gekühlt und mit verdünnter Schwefelsäure die Dicarbonsäure gefällt. Durch Auskochen mit Benzol, in dem die Säure sehr schwer löslich ist, werden dunkle Beimengungen entfernt. Schmelzp. 186°. Bei längerem Aufbewahren färbt sich die Säure langsam dunkel. Zur Analyse dreimal aus Alkohol–Wasser unter Tierkohlezusatz umkrystallisiert. Farblose, langgestreckte, häufig verwachsene Rhomben. Es wurde bei 78° im Vakuum getrocknet.

4,063 mg Subst.: 9,870 mg CO_2, 2,810 mg H_2O. — 3,279 mg Subst.: 0,244 ccm N (22°, 719 mm).

$C_{19}H_{26}N_2O_4$	Ber.	C 65,89	H 7,52	N 8,10
	Gef.	„ 66,25	„ 7,74	„ 8,15.

5,5'-Dibrom-3,4-3'-4'-tetraäthyl-pyrryl-pyrrolenyl-methenbromhydrat.

0,5 g Methan-dicarbonsäure werden in 1 ccm Eisessig gelöst und 2 Mol Brom (0,72 g) in 1 ccm Eisessig hinzugefügt. Nach 12stündigem Stehen werden derbe, rote Prismen erhalten. Am Block spontane Zersetzung bei 206°. Zur Analyse aus Eisessig, dann aus Chloroform–Petroläther umkrystallisiert, im Vakuum bei 56° getrocknet.

3,814 mg Subst.: 0,197 ccm N (20°, 728 mm).

$C_{17}H_{23}N_2Br_3$ Ber. N 5,66 Gef. N 5,76.

Digitized by Google

Octa-äthylporphin aus der Methandicarbonsäure.

Man versetzt die Säure mit Ameisensäure und leitet bei 40° 14 Stunden Luft durch die Reaktionsflüssigkeit. Dann wird 2 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt, mit Chloroform versetzt, die Chloroformlösung mit Wasser säurefrei gewaschen, getrocknet, stark eingeengt und mit dem mehrfachen Volumen heißen Methylalkohols versetzt. Das resultierende Porphyrin schmilzt beim Aufwerfen auf den Maquenne-Block bei 326°. Mischschmelzpunkt mit Octa-äthylporphin aus Brommethen des 2-Methyl-3,4-diäthylpyrrols ohne Depression.

Octa-äthylporphin aus 5,5'-Dibrom-3,4-3'-4'-tetraäthyl-pyrryl-pyrrolenyl-methen-bromhydrat und 5,5'-Brommethyl-3,4-3'-4'-tetraäthyl-pyrryl-pyrrolenyl-methen-bromhydrat.

0,26 g Brommethyl-methen und 0,25 g Dibrommethen werden mit 0,8 g Bernsteinsäure nach der üblichen Weise behandelt. Die Schmelze wird nach dem Erkalten mehrmals mit siedendem Wasser ausgezogen, dann getrocknet, das Porphyrin in heißem Chloroform gelöst, dieses mit Ammoniak geschüttelt, mit Wasser gewaschen, dann noch mit Aceton und Wasser gewaschen, die getrocknete Chloroformlösung eingeengt und das Porphyrin durch Zugabe von Methylalkohol krystallisiert. Prismen. Mischschmelzpunkt mit Octa-äthylporphin aus gebromtem Methen des 2-Methyl-3,4-diäthylpyrrols ohne Depression.

Octaäthyl-xanthoporphinogen.

0,5 g Octa-äthylporphin werden in 50 ccm Chloroform und 10 ccm Eisessig gelöst und 2 g Bleisuperoxyd zugegeben. Beim Schütteln tritt momentan unter völligem Verschwinden des Porphyrinspektrums eine schmutziggrüne Färbung auf, die nach $1^1/_2$ stündigem Schütteln auf der Maschine in Braun übergeht. Man filtriert auf einem gehärteten Filter vom Bleischlamm ab, dampft das Chloroform ab, und entfernt den Eisessig im Vakuum auf dem Wasserbad. Dann wird mit Aceton so lange aufgenommen, als dieses noch anfärbt und von abgeschiedenen Bleisalzen

Digitized by Google

filtriert, dann auf ein sehr kleines Volumen eingeengt. Beim Erkalten krystallisiert die Substanz in großen, gut ausgebildeten, intensiv gelben Prismen. Die Mutterlaugen liefern beim Einengen weitere Krystallisationen. Sind Reste von Eisessig in der Acetonlösung, so erfolgt keine Krystallisation. In diesem Falle wird mit Chloroform versetzt, gut mit Wasser ausgewaschen, das Chloroform verdampft, der Rückstand mit Aceton aufgenommen und nun das Xantho-porphinogen zur Krystallisation gebracht. Ist die Substanz rein, so wird umkrystallisiert, indem man in Methylalkohol durch Aceton-Zugabe in Lösung bringt, dann das Aceton durch Kochen entfernt und schließlich die methylalkoholische Lösung stark einengt. Es krystallisieren schön ausgebildete, stark glänzende Prismen. Zersetzung 274°. Enthält das aus Aceton beim Einengen erhaltene Material noch anorganische Salze, so wird in Eisessig heiß gelöst und in die siedende Lösung so lange Wasser eingetropft, bis eine bleibende Trübung entsteht. Beim Erkalten zitronengelbe, kleine rhombische Blättchen. Sodann wird, wie oben beschrieben, umkrystallisiert. Das Material enthält Krystallflüssigkeit.

Zur Analyse getrocknet bei 56° (Acetondampfbad).
Abnahme (ber. auf lufttrockne Substanz) Gef. 1,23 Proc.

Ber. für $^1/_2$ Mol H_2O: 1,38 Proc.

4,948 mg Subst.: 12,280 mg CO_2, 3,295 mg H_2O. — 3,644 mg Subst.: 0,313 ccm N (21°, 724 mm).

$C_{36}H_{46}N_4O_4 \cdot 2^1/_2\ H_2O$	Ber.	C 67,18	H 7,90	N 8,70
	Gef.	„ 67,69	„ 7,46	„ 9,50.

Getrocknet bei 100° (Substanz nicht hygroskopisch).
Einwage: 0,0416 g.

3,877 mg Subst.: 9,745 mg CO_2, 2,630 mg H_2O. — 2,832 mg Subst.: 0,245 ccm N (21°, 711 mm).

$C_{36}H_{46}N_4O_4 \cdot 2H_2O$	Ber.	C 68,14	H 7,88	N 8,83
	Gef.	„ 68,55	„ 7,59	„ 9,39.

Getrocknet bei 150° (schwache Dunkelfärbung, stark hygroskopisch).

Dauer der Trocknung etwa 1 Tag bei Einwage 0,0416 g.

4,919 mg Subst.: 12,985 mg CO_2, 3,115 mg H_2O. — 4,471 mg Subst.: 0,375 ccm N (19°, 707 mm).

Digitized by Google

$C_{36}H_{46}N_4O_4$	Ber.	C 72,25	H 7,69	N 9,37
	Gef.	„ 71,99	„ 7,08	„ 9,12.

Bromierung von 2,4-Dimethyl-5-formylpyrrol.

Man löst den Aldehyd in Essigsäure-äthylester und gibt einen Überschuß von Brom zu. Unter Bromwasserstoffentwicklung bildet sich ein zähes Öl, das nach längerem Reiben krystallin erstarrt. Umkrystallisiert aus Eisessig, freie Base durch Behandeln der Chloroformlösung mit Natriumcarbonatlösung. Mischschmelzpunkt mit dem durch Bromierung von 2,4-Dimethylpyrrol mit 1 Mol Brom[1]) erhaltenen Methen ohne Depression.

Bromierung von 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-formylpyrrol.

Man löst den Aldehyd in Tetrachlorkohlenstoff und gibt in der Hitze einen Überschuß von Brom zu. Es wird ein Öl abgeschieden, das beim Erkalten erstarrt. Nach raschem Absaugen gibt die nicht luftbeständige Substanz auf Ton sehr viel Bromwasserstoff ab, erweicht dabei, um nach 10—12 Stunden wieder zu erstarren. Umkrystallisiert aus Alkohol, freie Base auf üblichem Wege. Mischschmelzpunkt mit dem auf vielen Wegen[2]) erhaltenen Methen des 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrols ohne Depression.

2,4-Dimethyl-3-isovaleroyl-5-carbäthoxy-pyrrol.

30 g 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol, im Schwertkolben destilliert und aus Alkohol—Wasser umkrystallisiert, werden in trocknem Schwefelkohlenstoff gelöst und 50 g Iso-valeroylchlorid zugesetzt. Nun gibt man in kleinen Portionen 50 g Aluminiumchlorid zu, wobei heftige Reaktion eintritt. Nach $1^1/_2$stündigem Kochen auf dem Wasserbad scheidet sich unter starker Chlorwasserstoffentwicklung eine zähe, dunkle Masse ab. Bei 0° wird mit Wasser zersetzt und am absteigenden Kühler vorsichtig der Schwefelkohlenstoff abdestilliert. Man läßt erkalten, filtriert, wäscht mit Wasser und trocknet auf Ton. Das so erhaltene Material ist ein Gemisch von Ausgangsmaterial und Valeroylpyrrol, welch letzteres durch Umkrystallisieren aus wenig Alkohol zunächst angereichert und schließlich rein erhalten wird.

[1]) H. Fischer u. Scheyer, A. **434**, 248 (1923).

[2]) Piloty, Kranich u. Will, B. **47**, 2544 (1914); H. Fischer u. Zerweck, B. **56**, 526 (1923).

Digitized by Google

Die Krystallisationen werden durch Einstellen in Kältemischung befördert. Schmelzp. 99°. Derbe, farblose, schräg abgeschnittene Prismen von schwachem, valeriansäureähnlichem Geruch. Ausbeute: 50—55 Proc. Zur Analyse dreimal aus Alkohol krystallisiert, bei 35° im Vakuum getrocknet.

4,178 mg Subst.: 10,255 mg CO_2, 3,080 mg H_2O. — 2,352 mg Subst.: 0,113 ccm N (15°, 717 mm).

$C_{14}H_{21}NO_3$	Ber.	C 66,93	H 8,37	N 5,57
	Gef.	„ 66,94	„ 8,25	„ 5,37.

Synthese des Hämatoporphyrins, Protoporphyrins und Hämins[1];

von *H. Fischer* und *K. Zeile.*

Zahlreiche Porphyrine sind bis jetzt synthetisiert worden, aber eine ergiebige Methode, um Porphyrine mit ungesättigten Seitenketten ringsynthetisch zu erhalten, haben wir noch nicht gefunden. Als allgemeine Regel stellte sich heraus, daß negative Substituenten die Porphyrinbildung zum mindesten sehr stark erschweren. In der Tat sind all unsere Bemühungen, Porphyrine mit ungesättigten Seitenketten ringsynthetisch in guter Ausbeute zu erzeugen, bis jetzt gescheitert; über die noch nicht völlig abgeschlossenen Versuche wird demnächst ausführlicher berichtet.[2])

Nachdem nun vor kurzem die Synthese des Deuteroporphyrins[3]) gelungen ist, eines Porphyrins, das an Stelle der ungesättigten Seitenketten des Hämins zwei freie Methingruppen trägt, lag es nahe, dieses Porphyrin für die Synthese des Hämins[4]) zu benützen, um so mehr, als Deu-

[1]) XXII. Mitteilung über Porphyrin-Synthesen. Vorgetragen in der Münchner Chemischen Gesellschaft am 20. Dezember 1928.

[2]) Vgl. hierzu A. 462, 210 (1928). [3]) A. 466, 178 (1928).

[4]) A. 466, 181 (1928).

Digitized by Google

teroporphyrin und Deuterohämin durch eine Untersuchung von O. Schumm[1]) (aus Hämin), wie durch unsere eigenen[2]) (aus Bromporphyrin 1) sehr bequem zugänglich geworden sind.

Wie wir schon öfter erfahren haben[3]), sind die Eisenkomplexsalze viel reaktionsfähiger als die Porphyrine, und demgemäß versuchten wir, vor allem in das Deuterohämin selbst Substituenten einzuführen. Mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid gelang die Einführung von zwei Acetylgruppen in schlechter Ausbeute; befriedigend, als wir nach dem Vorgehen von G. Stadnikoff in der Thiophenreihe die Kondensation bei Gegenwart von Zinntetrachlorid vornahmen.[4])

Die Reaktion ergibt so gute Ausbeute, daß wir hoffen, auf diesem Wege auch die Konstitutionsfrage der Chlorophyll-Porphyrine mit freier Methingruppe lösen zu können. Nach Einführung des Acetylrestes und erfolgter Reduktion müssen unsere synthetischen Monocarbonsäuren[5]) entstehen, bei den Dicarbonsäuren entweder dieselben Monocarbonsäuren oder die Carbonsäuren des Mesoporphyrin-Typs.

Bei Deuteroporphyrin selber gelang die Reaktion weder mit Aluminiumchlorid noch mit Zinntetrachlorid. Dieser außerordentliche Unterschied in der Reaktionsfähigkeit zwischen Porphyrin und Eisensalz ist sowohl nach der chemischen wie biologischen Seite von Interesse.

Nach der Analyse entstand ein *Diacetyl-deuteroporphyrin*, das schön krystallisierte und dessen Ester ein wohl charakterisiertes Eisen- sowie Kupfersalz gab. Bemerkenswert erscheint die starke Verschiebung der Absorptionsstreifen nach dem Rot zu (I. auf etwa 641), was auf die eingetretenen Acetylreste zurückzuführen ist und mit unseren sonstigen Erfahrungen über den Eintritt negativer Substituenten übereinstimmt. Wie schon erwähnt, nehmen wir die beiden Acetylreste am Kohlenstoff an; die Tatsache der

[1]) H. 178, 1 (1928).

[2]) H. im Druck; vgl. auch A. 466, 197 (1928).

[3]) H. 153, 55 (1926); H. 175, 80 (1928); A. 466, 202 (1928).

[4]) G. Stadnikoff und A. Weizmann, Brennstoffchemie 8, 344 (1927), B. 61, 268, 1996 (1928).

[5]) H. Fischer, Grosselfinger u. Stangler, A. 461, 221(1928).

Digitized by Google

Existenz der Komplexsalze beweist das Haften am Kohlenstoff, ebenso die weiteren Umsetzungen, die wir mit dem Körper vornahmen.

Bemerkenswerterweise haben wir besonders bei der Porphyrie des öfteren Spektralbefunde ähnlich dem Diacetyl-deuteroporphyrin beobachtet.[1]) Versuche, Hämatoporphyrin sowie Protoporphyrin in Diacetyl-deuteroporphyrin überzuführen, sind zurzeit im Gange.

Der weitere Plan war nun der, die Acetylreste zu sekundären Alkoholgruppen zu reduzieren, um dann durch Wasserabspaltung die ungesättigten Seitenketten des Protoporphyrins zu erzeugen. Allerdings konnten in diesem Fall nur zwei Vinylgruppen entstehen und nicht ein Acetylenrest und eine Vinylgruppe, wie sie im Hämin nach unserer bisherigen Vorstellung zu erwarten waren. Wir rechneten aber damit, daß bei der Stabilität des Protoporphyrins die Anordnung seiner Seitenketten als solche die begünstigte Form sei und daß beim Entstehen von ungesättigten Seitenketten die Tendenz vorherrsche, diese Anordnung zu bilden. Auch haben sich in letzter Zeit einige Bedenken gegen die Annahme eines Acetylenrestes und eines Vinylrestes ergeben, auf die später noch eingegangen werden soll.

Wir nahmen also systematisch Reduktionsversuche auf, die nach einigen Fehlversuchen schließlich mit konz. alkoholischem Kali zum Ziel führten. Interessant ist die Abhängigkeit der Reaktionsprodukte von relativ geringfügiger Variierung der Bedingungen: Natriumalkoholat führt, wie bei vielen Porphyrinen, hauptsächlich Chlorinbildung herbei: mit Kaliumalkoholat treten nach der spektroskopischen Untersuchung verschiedenartige Porphyrine auf; diese Reaktionen müssen noch einer eingehenden Untersuchung unterzogen werden.

In herausgenommenen Proben beobachteten wir nach dem Ansäuren mit Eisessig und Hineintreiben des Porphyrins in Äther ein Doppelspektrum, ähnlich wie es beim Auftreten eines Gemisches von Proto- und Hämatoporphyrin

[1]) Näheres vgl. H. **150**, 66, 92 u. 101 (1925); ferner H. **137**, 248 249 (1924); H. **135**, 274 (1924). Vgl. auch die Monographie Borst u. Königsdörffer, Untersuchungen über Porphyrie, Leipzig, Hirzel (1929).

Digitized by Google

zu finden ist. Das Kochen mit alkoholischem Kali wurde nun so lange fortgesetzt, bis der Acetylporphyrinstreifen verschwunden oder nahezu verschwunden und nur noch das Hämatoporphyrinspektrum vorhanden war. Abscheidung und Reinigung gelang dann nach der Trennungsmethode von Willstätter und Mieg in kleinem Maßstab, für die Gewinnung in größerem Maßstab modifizierten wir die Methode derart, daß das Rohporphyrin vorher mit 0,1-proc. HCl aus dem gefällten Porphyrinschlamm ausgezogen wurde. So erhielten wir *Hämatoporphyrin* in prachtvoller Krystallisation als Chlorhydrat in einer Ausbeute von etwa 24 Proc., berechnet auf angewandtes Deuterohämin.

Auch das Eisensalz des Diacetylporphyrinesters erfährt unter der Einwirkung von alkoholischem Kali eine Umwandlung, die noch näher studiert werden muß. Wir beabsichtigen, auch die isomeren Deuteroporphyrine bzw. ihre Hämine, die zurzeit auf synthetischem Wege bearbeitet werden, den analogen Reaktionen zu unterziehen.

Das synthetisch erhaltene Chlorhydrat war nach der krystallographischen Untersuchung von Professor Steinmetz vollkommen identisch mit *Hämatoporphyrin–Chlorhydrat* aus Blutfarbstoff. Spektroskopisch war ebenfalls Identität vorhanden und die weiteren Umsetzungen beweisen, daß jene Verbindung vorliegt. Die Analysen ergaben ein Defizit im Kohlenstoff gegenüber dem berechneten Wert. Jedoch stimmen die Analysen mit den von früheren Autoren durchgeführten gut überein. Warum das Hämatoporphyrin gegenüber der Formel mit 34 Kohlenstoffatomen abweichende Analysenresultate ergibt, muß noch genauer untersucht werden. Die Tatsache, daß die Analysen des Hämatoporphyrin–Chlorhydrats besser auf 33 Kohlenstoffatome im Hämin stimmen, war ja auch für Willstätter[1]) wohl der Hauptanlaß, für Hämin die Formel mit 33 Kohlenstoffatomen vorzuschlagen.

Vom Hämatoporphyrin aus wurde bereits in früheren Untersuchungen[2]) die Resynthese des *Hämins* durchgeführt. Wir haben diese Umsetzungen, die wegen der analytischen Abweichungen des Hämatoporphyrins notwendig waren,

[1]) H. 87, 423 (1913). [2]) H. 142, 141 (1925).

Digitized by Google

nochmals wiederholt und auch mit dem künstlich bereiteten Hämatoporphyrin dieselben Resultate erhalten. Im Hochvakuum erhitzt, gab das Präparat bei 105° 2 Moleküle Wasser ab. Der 1. Absorptionsstreifen des Hämatoporphyrins verschob sich von 624 auf 632. Nach Fraktionierung des neu gebildeten Porphyrins nach Willstätter und Mieg gelang dann bald die Krystallisation des Protoesters. Dieser krystallisierte in dreiseitig begrenzten Pyramiden. Interessanterweise war dieselbe Krystallform wenige Tage vorher von Herrn Hummel bei einer analytischen Untersuchung beobachtet worden und ebenso von Herrn Treibs. Diese Krystallform kommt also nicht etwa nur dem synthetischen Material zu. In der Tat gaben Schmelz- und Mischschmelzpunkt mit analytischem Material keine Depression, sowohl dieser Krystallform wie der früher erhaltenen; er lag bei 230° beim schnellen Erhitzen. Die Schmelzpunkte der Porphyrinester insbesondere auch des Protoporphyrinesters sind etwas abhängig von der Art des Erhitzens. Erhitzt man zu langsam, so tritt häufig überhaupt kein Schmelzen mehr ein. Beim schnellen Erhitzen ist diese Erscheinung selten zu beobachten. Durch Umkrystallisieren des Protoporphyrinesters ändert sich der Schmelzpunkt nicht, wie dies Küster und Grosse[1]) angeben, wenigstens nicht in unseren Versuchen. Die Analyse stimmte gut auf die Formel mit 34 Kohlenstoffatomen. Spektroskopisch war auch mit Protoester vollkommene Übereinstimmung vorhanden. Somit ist nunmehr auch Protoporphyrinester synthetisch zugänglich, ebenso Protoporphyrin, das auch in schön krystallisiertem Zustand erhalten wurde.

Schließlich führten wir noch das salzsaure Salz des synthetischen Hämatoporphyrins durch Behandlung mit verdünntem Jodwasserstoff–Eisessig in Mesoporphyrin über; dieses wurde über das schwer lösliche Natriumsalz als Ester krystallisiert erhalten und erwies sich als identisch mit analytischem und synthetischem Mesoporphyrin.[2])

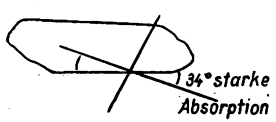
[1]) H. 179, 123 (1928). Vermutlich haben die Autoren zu langsam erhitzt.

[2]) H. Fischer u. Stangler, A. 459, 53 (1927).

Digitized by Google

Auf Grund aller dieser Daten ist unzweifelhaft die Synthese des Hämatoporphyrins und Protoporphyrins vollzogen und damit auch die des Hämins, da die Rückverwandlung von Protoporphyrin in Hämin von uns 1925 mit dem Protoporphyrinester[1]), sodann mit Protoporphyrin selbst durchgeführt wurde.[2]) Bei letzterer Umwandlung hat Herr Professor Steinmetz das nach der Elementaranalyse mit Hämin übereinstimmende Präparat krystallographisch untersucht und „keine wesentlichen Unterschiede zwischen Protohämin und dem normalen Bluthämin feststellen können". Es kam uns darauf an, auch krystallographisch ein absolut übereinstimmendes Präparat zu bekommen und wir haben deshalb die seinerzeitigen Versuche wiederholt und in der Tat Präparate erhalten, die restlos mit Hämin krystallographisch übereinstimmten. Herr Professor Steinmetz äußerte sich über eines dieser (II) wie folgt:

„Gute Übereinstimmung mit früheren Häminpräparaten. Die größeren Individuen des Präparates bestehen aus länglichen dünnen Plättchen, deren Außenbegrenzung allerdings durch Auflösung undeutlich geworden ist, aber meist doch noch Normalenrichtung zur Plättchenebene als zweizählige Symmetrieachse erkennen lassen. Die Auslöschungsschiefe der Schwingungsrichtung der starken Absorption konnte wiederholt scharf zu 34° gemessen werden."



Wir haben dann unser synthetisches Protoporphyrin und zur Kontrolle nochmals analytisches in Hämin übergeführt. Die krystallisierten Präparate stimmten spektroskopisch scharf mit Hämin überein (Hämochromogenstreifen 557). Herr Professor Steinmetz stellte uns folgenden Befund zur Verfügung:

„Nr. III und IV sind identisch und nur durch relative Größe unterschieden, IV besteht aus den größeren Individuen. Es sind zu „Doppelbesen" vereinigte Gruppen sehr kleiner Prismen von einwandfrei *paralleler* Auslöschung, bei denen die Schwingungsrichtung der langsameren Lichtbewegung parallel der Prismenachse liegt. Die Krystalle sind so

[1]) H. Fischer, F. Lindner u. R. Müller, H. 142, 120—174 (1925).
[2]) H. Fischer u. B. Pützer, H. 154, 58 (1926).

Digitized by Google

dünn, daß sie keine deutlich erkennbaren Farbenabsorptionsunterschiede feststellen lassen. Identisch mit der Substanz a) [H. 138, 263 (1924)]. III und IV dürften demnach mit Sicherheit etwas anderes darstellen als II." (II war Protohämin.)

a) war ein synthetisch dargestelltes Protohämin aus Kämmererporphyrin. Letzteres war auf biologischem Wege gewonnen. Die Krystallform dieser 3 Präparate ist verschieden von Hämin, obwohl III mit Hilfe desselben analytischen Protoporphyrins gewonnen war, das zur Synthese des mit Hämin genau übereinstimmenden Präparates (S. 103) verwendet wurde. In weiteren Versuchen gelang es dann mit synthetischem Protoporphyrin Krystallisationen zu erzielen, die haarscharf nach der krystallographischen Untersuchung des Herrn Professor Steinmetz mit Hämin übereinstimmten und auch die Analyse ergab die richtigen Werte.

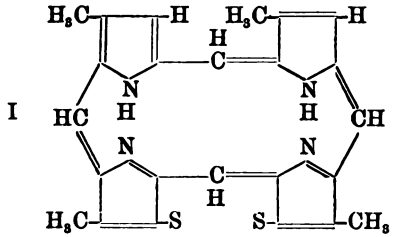
Somit ist die Synthese des Hämins, der Farbstoffkomponente des Hämoglobins, in eindeutiger Weise durchgeführt.

Die Beziehungen der einzelnen Krystallformen sollen noch einer eingehenden Bearbeitung unterzogen werden. Mit Kuhnschem Allohämin besteht keine Ähnlichkeit. Bei dieser Untersuchung ist es unbedingt notwendig, die Krystallisationen jeweilig der Elementaranalyse zu unterwerfen, denn wir haben beim Deuterohämin festgestellt, daß je nach der Menge der für die Krystallisation verwendeten Salzsäure man es in der Hand hat, FeCl-Salz zu erhalten oder ein HCl-Anlagerungsprodukt an das FeCl-Salz.

Sucht man sich nun auf Grund der gelungenen Synthese des Hämatoporphyrins ein Bild von der Konstitution dieses Körpers und seiner Beziehungen zum Hämin sowie über dessen Konstitution zu machen, so ist ersichtlich, daß zunächst die Synthese wieder eine restlose Bestätigung der früheren Versuchsergebnisse mit Stangler[1]) sowie mit Kirstahler[2]) bedeutet. Der Blutfarbstoff leitet sich in bezug auf die Anordnung seiner Seitenketten vom Ätioporphyrin III bzw. Deuteroporphyrin ab, dessen Konstitution durch Synthese[2]) gemäß Formel I bewiesen ist:

[1]) A. 459, 53 (1927). [2]) A. 466, 178 (1928).

Digitized by Google



Im Hämin bzw. Protoporphyrin sind dann an den freien Methingruppen zwei ungesättigte Seitenketten einzusetzen und um diese zu formulieren, müssen wir uns zunächst über die Seitenketten des Hämatoporphyrins klar werden.

Entstanden sind diese Seitenketten aus Acetylresten, also ist nunmehr die α-Stellung der OH-Gruppen zum Porphingerüst bewiesen. Für die sauerstoffhaltigen Seitenketten des Hämatoporphyrins kommen nun zunächst zwei Konstitutionsmöglichkeiten, a und b in Frage:

a $-C(OH)=CH_2$ b $-CHOH-CH_3$

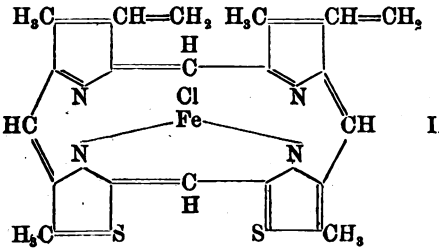
Gemäß a würde bei der Behandlung mit konz. alkohol. Kali lediglich eine Enolisierung eintreten und das Hämatoporphyrin wäre dann ein Dioxy-divinyl-porphin. Beim Übergang in Protoporphyrin, bei dem 2 Mol Wasser sich abspalten, müßten zwei Acetylenreste entstehen. Diese Formulierung stößt jedoch auf erheblichen Widerspruch gegenüber den analytischen Befunden. Die Analysen des Hämins sind kaum damit zu vereinbaren, ebensowenig die Verhältnisse bei der Addition von Bromwasserstoff und Brom in dem Ausmaße, wie sie von Willstätter und Küster beschrieben wurden. Auch sollte man dann eine leichte Rückverwandlung des Hämatoporphyrins in Diacetyl-deuteroporphyrin durchführen können, was bis jetzt nicht möglich ist. Wir halten deshalb diese einfachste Erklärung für nicht weiter diskutierbar.

Bei Formulierung b nehmen wir eine reduzierende Wirkung des alkohol. Kalis an, wie sie ja häufig beobachtet wird. Damit würde man im Hämatoporphyrin zu zwei α-

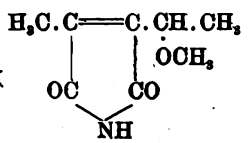
Digitized by Google

Oxyäthyl-Resten kommen. Durch Wasserabspaltung würde ein Divinyl-porphin entstehen. Es wären also zwei Vinylgruppen im Hämin enthalten, wie sie Küster schon früher formuliert hat. Mit den analytischen Daten stünde diese Auffassung in bester Übereinstimmung. Schwer vereinbar damit ist lediglich die Tatsache der Addition von nur zwei Brom-Atomen an Häminester in Chloroformlösung, wie dies von Küster festgestellt wurde. Indessen haben in einer soeben erschienenen Abhandlung W. Küster und Grosse[1]) festgestellt, daß (amorpher) Protohäminester[2]) sowie auch das Kupfersalz des Protoesters in Chloroformlösung vier Br-Atome addieren und nicht zwei. Wir halten auf Grund der Synthese die Häminformel (II) mit zwei Vinylgruppen für den derzeit besten Ausdruck, erachten aber die Konstitutionsfrage des Hämins in den letzten Einzelheiten noch nicht für definitiv erledigt und werden noch weitere Versuche durchführen, um diese Formel zu erhärten.

II



III



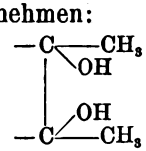
Hämatoporphyrin würde statt eines Oxyvinyl- und eines Oxäthylrestes zwei gesättigte Seitenketten (b, S. 105) tragen. Im Einklang damit steht auch der geringe spektroskopische Unterschied zwischen Hämato- und Mesoporphyrin. Protoporphyrin würde wiedergegeben durch obige Formulierung, in der die Gruppe FeCl abgespalten ist und dafür an den mit dem Eisenatom mit Hauptvalenzen verbundenen Stickstoff Wasseratome stehen. Küster hat im Hämatoporphyrin

[1]) H. 179, 123 (1928).

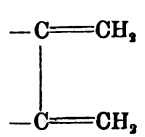
[2]) In einigen vorläufigen Versuchen, die Herr Dr. Treibs durchgeführt hat, ergab die Bromanlagerung beim krystallisierten Protohäminester und Häminester keinen wesentlichen Unterschied.

Digitized by Google

eine Seitenkette um 2 Wasserstoffatome ärmer formuliert, der Hauptgrund ist unseres Wissens der Umstand, daß bei der Oxydation von Tetramethyl-hämatoporphyrin nur 1 Mol des Imids III, dessen Konstitution nunmehr auch durch die vorliegende Untersuchung in diesem Sinne bewiesen ist, erhalten wurde. Es ist jedoch daran zu erinnern, daß bei der Oxydation des Mesoporphyrins auch nur 1 Mol Methyläthyl-maleinimid entsteht, obwohl durch die Synthese zwei basische Pyrrolkerne eindeutig bewiesen sind und demgemäß Mesoporphyrin 2 Mol Methyläthyl-maleinimid geben müßte. Früher haben wir die Deduktionen Küsters angenommen und deshalb auf Grund der Umwandlungen des Hämatoporphyrins in Protoporphyrin folgerichtig einen Acetylenrest und eine Vinylgruppe im Hämin formuliert, eine Auffassung, der sich dann Küster auf Grund eigener Versuche angeschlossen hat, wenigstens in bezug auf den Absättigungsgrad. Diese unsymmetrische Formulierung ist durch obige Synthese widerlegt, denn ein Anhaltspunkt für das Auftreten von zwei isomeren Protoporphyrinen bzw. Protoporphyrinestern konnte nicht gewonnen werden und die einzige Schwierigkeit ist das Auftreten der verschiedenen isomeren Formen des Tetramethyl-hämatoporphyrins. Seitdem wir aber beim Koproporphyrin III, das in bezug auf die Seitenketten des Porphingerüstes ein vollkommen gesättigtes System darstellt, eindeutig Dimorphismus [1]) feststellen konnten, ist diese Erklärung für die isomeren Hämatoporphyrinester ebenfalls wahrscheinlich geworden. Wollte man den Formelausdruck C_4H_4 für die ungesättigten Seitenketten aufrecht erhalten, so müßte man bei der Einwirkung des alkoholischen Kalis auf die Acetylgruppen Pinakonbildung gemäß c annehmen:



c



d

Bei der Wasserabspaltung würde dann die Butadien-Seitenkette gemäß d entstehen.

[1]) A. 466, 180 (1928).

Digitized by Google

Ähnliche Formulierungen hat W. Küster bereits aufgestellt, wir halten sie aber angesichts der räumlichen Verhältnisse im Häminmodell für ausgeschlossen. Die Formulierung c wie b enthält asymmetrische C-Atome. Wir haben Versuche im Gange, ob Porphyrine mit optisch aktiven Basen bzw. Säuren spaltbar sind.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir auch an dieser Stelle ergebenst für die uns zur Durchführung der Untersuchungen zur Verfügung gestellten Mittel.

Versuche.

1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-diacetyl-6,7-dipropionsäureporphindimethylester.

1. *Mit Aluminiumchlorid.* 2 g Deuterohämin werden mit 80 ccm Essigsäureanhydrid und 12 g frisch sublimiertem Aluminiumchlorid im Einschmelzrohr 3—4 Stunden auf 165° erhitzt. Der Röhreninhalt wird in Eiswasser gegossen und nach einigen Stunden abgenutscht. Eine entnommene Probe in Pyridin gelöst und mit Hydrazinhydrat versetzt, zeigt neben schwachem Deutero-hämochromogen-Streifen das verwaschene Hämochromogenspektrum des Acetylproduktes mit einer Absorption bei etwa 571.

Mit 40 g Bromwasserstoff–Eisessig wird bei 40° im Laufe eines Tages enteisent und durch Äther–Salzsäure-Fraktionierung, wobei auf die geringe Löslichkeit des Acetylporphyrins in Äther durch reichliche Eisessiggabe Rücksicht zu nehmen ist, und anschließende Veresterung das Diacetylporphyrin als Dimethylester isoliert. Man extrahiert mit 1-proc. Salzsäure das nicht umgesetzte Deuteroporphyrin, mit 3-proc. Salzsäure die Hauptmenge des Acetylporphyrins; außerdem bleibt ein geringer Porphyrinrest, der zur Isolierung nicht ausreichte, mit Salzsäurezahlen von etwa 5 bzw. 10 Proc. Aus der 3-proc. salzsauren Lösung fällt man mit Natriumacetat das freie Diacetylporphyrin, das mit methylalkoholischer Salzsäure durch mehrstündiges Stehen

Digitized by Google

in der üblichen Weise verestert wird. Umkrystallisiert aus Chloroform–Aceton erhält man den Ester im makroskopischen, rautenförmigen Blättchen vom Schmelzp. 236°[1]) korr. Ausbeute 8 Proc.

2. *Mit Zinntetrachlorid.* In eine Aufschlämmung von 2 g fein gepulvertem Deuterohämin in 200 ccm Essigsäureanhydrid werden unter Eiskühlung ziemlich rasch 15 ccm wasserfreies Zinntetrachlorid eingetropft. Unter öfterem Umschütteln läßt man bei gewöhnlicher Temperatur noch so lange stehen, bis eine entnommene Probe das reine Hämochromogen-Spektrum des Acetylproduktes zeigt, was nach etwa 10 Minuten der Fall ist. Das Deutero-hämochromogen-Spektrum verschwindet dabei völlig. Man gießt sofort in Eiswasser und behandelt weiter wie unter 1. Für weitere Umsetzungen erwies sich das Rohprodukt, wie man es durch Ausfällen mit Natriumacetat aus der Bromwasserstoff–Eisessiglösung erhält, als durchaus geeignet. Ausbeute 80 bis 90 Proc. Eine Probe wurde über das Natriumsalz gereinigt (5-proc. NaOH) und verestert, der Schmelzpunkt lag bei 234° korr. Keine Depression mit nach Methode 1 gewonnenem Material.

Der Ester ist leicht löslich in Chloroform, schwerer in Eisessig, wenig in Aceton und Methylalkohol.

Die Analyse des bei 80° getrockneten Materials ergab folgende Werte:

3,382 mg Subst.: 8,575 mg CO_2, 1,955 mg H_2O. — 2,624 mg Subst.: 0,213 ccm N (20°, 728 mm).

$C_{36}H_{38}O_6N_4$	Ber.	C 69,42	H 6,16	N 9,00
	Gef.	„ 69,15	„ 6,47	„ 9,06.

Spektroskopischer Befund in Eisessig–Äther:

I. 646,5 ... 643,3—637,5 (640,4) ... 630,0; II. 599,7 ... 586,7—582,3 (584,5) ... 573,7;

III. 660,7 ... 552,6—540,8 (546,7) ...; IV. ... 524,7—499,1 (511,9) ... 496,2;

E.-Abs. 448.

Reihenfolge der Intensität: IV, III, II, I.

---

[1]) A. **466**, 181 (1928).

Digitized by Google

In Chloroform:

I. 649,5 ... 644,7—635,9 ... 628,9; II. 601,4 ... 591,2—582,0 ... 574,5;
640,3 586,6

III. 563,0 ... 557,6—546,8 ...; IV. ... 527,1—507,1 ... 502,8;
552,2 517,1

E.-Abs. 554,8.

Reihenfolge der Intensität: IV, III, II, I.

Die ersten beiden Streifen stimmen also in Chloroform und Äther überein, während bemerkenswerterweise in Chloroformlösung die zwei letzten Streifen deutlich nach rotwärts verschoben sind, eine Feststellung, die besonders klar bei der Projektion der Spektren übereinander sich bestätigt.

Diacetyl-deuteroporphyrin.

50 mg Dimethylester läßt man einen Tag lang in 5 ccm konz. Salzsäure stehen, verdünnt mit der 10fachen Menge Wasser und fällt mit Natriumacetat das freie Porphyrin aus. Nach dem Abfiltrieren und gründlichen Auswaschen wird aus Pyridin–Eisessig umkrystallisiert, hierauf noch einmal aus Eisessig allein, von dem ein Teil abdestilliert wird. Man erhält auf diese Weise das freie Porphyrin in wohl ausgebildeten derben Nadeln, während es aus Pyridin–Eisessig in kleinen quadratischen Blättchen erhalten wurde. Leicht löslich ist das freie Diacetylporphyrin nur in Pyridin, schwer in Eisessig. Es gibt ein schwer lösliches Natriumsalz, unlöslich in 1-proc. NaOH und ein etwas leichter lösliches Kaliumsalz, unlöslich in 3-proc. KOH. Das Ammonsalz ist leicht wasserlöslich, eigenartigerweise auch in Äther, in den es aus Salzsäure mit NH_3 getrieben werden kann, wobei man darauf zu achten hat, daß die wäßrige Schicht schwach essigsauer ist. Mit reinstem Diacetylporphyrin lassen sich diese Verhältnisse nur schwer reproduzieren, dagegen wurde bei der Äther–Salzsäure-Fraktionierung, so lange noch unreines Material vorlag, dieses Verhalten konstatiert. Die Analyse des bei 120° im Vakuum konstant getrockneten Körpers ergab folgende Werte:

4,979 mg Subst.: 12,435 mg CO_2, 2,565 mg H_2O. — 3,574 mg Subst.: 0,308 ccm N (17°, 726 mm).

$C_{34}H_{34}O_6N_4$	Ber.	C 68,65	H 5,77	N 9,43
	Gef.	„ 68,11	„ 5,76	„ 9,69.

Digitized by Google

Spektroskopischer Befund: In Pyridin:

I. 647,5 ... 644,0—637,1 (640,6) ... 632,3; II. 602,0 ... 590,6—582,0 (586,3) ... 574,8;

III. 561,8 ... 556,7—546,5 (551,6) ... 541,7; IV. 532,9 ... 526,7—507,9 (517,3) ... 501,2;

E.-Abs. 456,0.

Reihenfolge der Intensität: IV, III, II, I.

In Eisessig-Äther:

I. 647,8 ... 644,0—635,5 (639,7) ... 631,5; II. 597,4 ... undeutliches Maximum bei 583 ... 573,0; III. 558,9 ... 552,1—542,7 (547,4) ...;

IV. ... 522,2—509,2 (515,7) ... 500,3; E.-Abs. 446.

Reihenfolge der Intensität: IV, III, II, I.

Bei der Projektion der beiden Spektren übereinander bestätigen sich die hier festgestellten Zahlen. Deutlich ist die Verschiebung des ersten, dritten und vierten Streifens nach Blau der eisessig-ätherischen Lösung gegenüber der Pyridinlösung.

In 25-proc. HCl:

I. 620,5 ... 614,5—606,5 (610,5) ...; II. ... 573,6—554,8 (564,2) ... 546,5.

Die Beschattung zwischen ersten und zweiten Streifen wurde nicht gemessen, da ein kontinuierlicher Übergang erfolgt; hier ist im Gegensatz zu den sonstigen sauren Porphyrinspektren ein deutlicher Streifen in dieser Zwischenzone nicht zu beobachten.

Bei sehr starker Verdünnung, bei der nur noch der Grünstreifen eben sichtbar ist, während der Rotstreifen nicht mehr feststellbar ist, wurde im Blau noch folgende Absorption gemessen:

Beschattung ab 431 ... 424,2—412,0 (418,1) ... E.-Abs. 400,8.

In ammoniakalischem Äther:

I. etwa 650; II. breiter Streifen mit zwei Maxima bei etwa 597 und 566; III. etwa 528; E.-Abs. 500.

Eisen-Komplexsalz des Dimethylesters.

Eine Lösung des Dimethylesters in möglichst wenig Eisessig wird mit einer Auflösung von fein gepulvertem Eisen in Eisessig, dem man etwas Kochsalz und Salzsäure zugesetzt hat, kurz aufgekocht. Nach längerem Stehen und

Digitized by Google

teilweisem Verdunsten des Eisessigs krystallisiert das Eisen-Komplexsalz in derben Platten aus. Zur Analyse wurde es aus Chloroform–Eisessig umkrystallisiert. Schmelzpunkt 229° korr.

4,665 mg Subst. (bei 110° im Vakuum getrocknet): 10,375 mg CO_2, 2,160 mg H_2O und 0,515 mg Fe_2O_3. — 5,741 mg Subst.: 1,180 mg AgCl. — 3,102 mg Subst.: 0,231 ccm N (17°, 706 mm).

$C_{36}H_{36}O_6N_4FeCl$.

Ber.	C 60,71	H 5,10	Cl 4,98	N 7,87	Fe 7,84
Gef.	„ 60,66	„ 5,18	„ 5,09	„ 8,14	„ 7,72.

Spektroskopischer Befund:

In Pyridin–Hydrazin:

I. 582,0 ... $\underbrace{578{,}1—566{,}2}_{572{,}1}$ ...; II. ... unscharf $\underbrace{554—531}_{543}$ ...;

E.-Abs. 447.

Bei großer Verdünnung zeigt sich auch hier im Violett noch Beschattung.

Kupfer-Komplexsalz des Dimethylesters.

Der Dimethylester wird in wenig Pyridin gelöst und mit einer Auflösung von Kupferacetat in Eisessig kurz aufgekocht. Nach einigem Stehen scheidet sich das Kupferkomplexsalz in sternförmig vereinigten Nadeln aus. Zur Analyse wurde es aus Eisessig–Äther umkrystallisiert. Auf diese Weise wurde es in Nadeln von mehreren Millimetern Länge erhalten. Schmelzp. 230° korr.

4,715 mg Subst. (bei 65° im Vakuum getrocknet): 10,850 mg CO_2 2,305 mg H_2O, 0,530 mg CuO.

$C_{36}H_{36}O_6N_4Cu$	Ber.	C 63,16	H 5,31	Cu 9,29
	Gef.	„ 62,76	„ 5,46	„ 8,98.

Spektroskopischer Befund:

In Eisessig–Äther:

I. $\underbrace{587{,}6—573{,}4}_{580{,}5}$; II. $\underbrace{551{,}7—526{,}9}_{539{,}3}$; E.-Abs. 438,8.

Reihenfolge der Intensität: I, II.

Hämatoporphyrin-chlorhydrat aus Diacetyl-deuteroporphyrin.

Kocht man 2 g Diacetylporphyrin (Rohprodukt, durch Ausfällen der Lösung in Eisessig–HBr mit Natriumacetat

Digitized by Google

erhalten) mit einer Auflösung von 135 g KOH in 300 ccm absoluten Alkohol, wobei soweit konzentriert wird, daß festes Kali als Bodenkörper auftritt, so macht im Verlaufe von etwa 4 Stunden das Spektrum des Acetylporphyrins demjenigen des Hämatoporphyrins Platz. Wenn das einheitliche Spektrum des Hämatoporphyrins erreicht ist, gießt man den Kolbeninhalt in 600 ccm Wasser und neutralisiert mit verdünnter Salzsäure mit Lackmus als Indicator. Man verdünnt auf 1 Volumen von etwa 2 Litern und fügt soviel Salzsäure zu, daß die Lösung 0,1 Proc. davon enthält. Nach einigem Stehenlassen wird abfiltriert und der Rückstand einige Male mit 0,1-proc. HCl extrahiert. Mit warmer 3-proc. Salzsäure kann noch eine beträchtliche Menge Hämatoporphyrin dem Rückstand entzogen werden. Dieser zweite Extrakt wird zweckmäßig noch einer Äther–Salzsäure-Fraktionierung mit 0,1-proc. Salzsäure unterworfen, wobei ein Porphyrin zurückbleibt, mit dessen Aufklärung wir noch beschäftigt sind. Aus dieser Lösung wird das Hämatoporphyrin mit NaOH in möglichst wenig Äther getrieben und daraus mit möglichst wenig 3-proc. Salzsäure ausgeschüttelt. Beim Eindunsten der salzsauren Lösung im Vakuumexsiccator über Kali krystallisiert das Hämatoporphyrin-chlorhydrat in Nadeln aus.

Die Analyse des bei gewöhnlicher Temperatur im nicht evakuierten Exsiccator getrockneten Präparates ergab folgende Werte:

3,577 mg Subst.: 7,760 mg CO_2, 2,015 mg H_2O.

$C_{34}H_{40}O_6N_4Cl_2$	Ber.	C 60,78	H 6,01
	Gef.	„ 59,17	„ 6,29.

Herr Prof. Steinmetz hatte die Liebenswürdigkeit, das Chlorhydrat krystallographisch mit Hämatoporphyrin aus Ooporphyrin[1]) zu vergleichen und teilte folgendes mit:

„Das Präparat vom 19. November 1928 verhält sich in jeder Hinsicht wie die Krystalle der obigen Beschreibung, so daß vom krystallographischen Standpunkt aus nichts gegen eine Identität angeführt werden könnte."

Das freie Hämatoporphyrin wurde gewonnen durch Lösen des Chlorhydrats in $^n/_{10}$-NaOH und Ausfällen mit Essigsäure.

[1]) H. 142, 151 (1925).

Digitized by Google

Die Analyse des bei 50° im Hochvakuum getrockneten Präparates ergab folgende Werte:

4,795 mg Subst.: 11,880 mg CO_2, 2,850 mg H_2O.

$C_{34}H_{38}O_6N_4$	Ber. C 68,19	H 6,40
	Gef. „ 67,57	„ 6,65.

Spektroskopischer Befund:

Die Lösungen von synthetischem und analytischem Material wurden übereinander projiziert und das Absorptionsspektrum als identisch befunden.

In Eisessig–Äther:

I. 624,8; II. 614,7; III. 598,1; IV. 578,6; V. 569,0; VI. 530,4; VII. 496,5; VIII. 470,3; E.-Abs. 441.

In 25-proc. HCl:

I. 595,8; II. 575,5; 551,7.

Protoporphyrin aus synthetischem Hämatoporphyrin.

Exsiccator-trocknes freies Hämatoporphyrin wird nach feiner Pulverisierung im Hochvakuum 2 Stunden auf 105° erhitzt, wobei es praktisch quantitativ unter Wasserverlust in Protoporphyrin übergeht. Es wurde eine Gewichtsabnahme von 8,6 Proc. beobachtet (theoretisch 6,03 Proc.), was darauf zurückzuführen ist, daß dem exsiccator-trockenen Präparat noch Spuren von Wasser anhaften. Das Protoporphyrin wurde durch Äther–Salzsäure-Fraktionierung gereinigt (5-proc. HCl) und aus dem teilweise verdampften Äther krystallisiert erhalten. Die Analyse dieses Präparats (Trockentemperatur 100° im Vakuum) ergab folgende Werte:

4,779 mg Subst: 12,610 mg CO_2, 2,635 mg H_2O.

$C_{34}H_{34}O_4N_4$	Ber. C 72,56	H 6,09
	Gef. „ 71,97	„ 6,17.

Spektroskopischer Befund:

Die Lösungen von synthetischem und analytischem Material wurden übereinander projiziert und als identisch befunden.

In Eisessig–Äther:

I. 632,5; II. (604,5); III. 575,8; IV. 536,7; V. 501,9. E.-Abs. 438.

In 25-proc. HCl:

I. 602,4; II. 582,2; III. 557,2; E.-Abs. 436.

Digitized by Google

In das Protoporphyrin wurde mit Eisenoxyd sowie mit Eisenoxydul Eisen komplex eingeführt.[1]) Der Versuch wurde wiederholt durchgeführt und das Präparat (V) in größerem Maßstab gewonnen. Die Analyse des bei 110° im Vakuum getrockneten Hämins ergab folgende Werte:

4,690 mg Subst.: 10,800 mg CO_2, 2,170 mg H_2O, 0,520 mg Fe_2O_3. — 4,395 mg Subst.: 10,060 mg CO_2, 2,165 mg H_2O, 0,530 mg Fe_2O_3.

$C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$	Ber.	C 62,63	H 4,95	Fe 8,57
	Gef.	„ 62,80, 62,43	„ 5,18, 5,51	„ 7,76*, 8,43.

* Bei der Verbrennung gesprüht.

Herr Professor Steinmetz äußerte sich wie folgt: „Das Präparat V stimmt mit dem Präparat II (s. S. 103) so völlig überein, daß die Beschreibung von II wortwörtlich auch für V gelten kann".

Spektroskopischer Befund:

Die Lösungen von synthetischem und analytischem Material in Pyridin-Hydrazin wurden übereinander projiziert und die Identität des Absorptionsspektrums festgestellt.

I. 557,1; II. 527,3. E.-Abs. 439.

Protoporphyrin-dimethylester aus freiem Protoporphyrin.

Der Protoporphyrin-ester wurde in der üblichen Weise mit salzsäurehaltigem Methylalkohol erhalten. Er krystallisierte in charakteristischen Dreieckchen aus, wie sie in letzter Zeit häufig beim Protoporphyrinester beobachtet wurden. Der Schmelzpunkt lag bei 228° und ergab mit analytisch gewonnenem Material keine Depression.

4,080 mg Subst.: 10,975 mg CO_2, 2,430 mg H_2O.

$C_{36}H_{38}O_4N_4$	Ber.	C 73,18	H 6,49
$C_{36}H_{36}O_4N_4$	Ber.	„ 73,43	„ 6,17
	Gef.	„ 73,36	„ 6,66.

Spektroskopischer Befund:

Bei der Übereinander-Projektion von synthetischem und analytischem Material zeigte sich völlige Identität:

In Chloroform:

I. 631,6; II. 603,9; III. 581,1; IV. 541,3; V. 506,0.

In 25-proc. HCl:

I. 603,4; II. 583,4; III. 557,0.

[1]) H. Fischer u. B. Pützer, H. 154, 57 (1926).

Digitized by Google

Überführung von Hämatoporphyrin in Mesoporphyrin.

50 mg Hämatoporphyrin-chlorhydrat wurden mit Jodwasserstoff–Eisessig zu Mesoporphyrin reduziert nach der von H. Fischer und Kögl angegebenen Methode.[1]) Das Natriumsalz wurde mit Methylalkohol–Salzsäure der Veresterung unterworfen, wobei der Mesoporphyrin-dimethylester aus Pyridin–Methylalkohol in schönen Nadeln erhalten wurde. Schmelzp. 210°. Mit analytischem Material keine Depression.

Spektroskopischer Befund:

Mit analytischem Mesoporphyrinester verglichen, ergab sich völlige Identität.

In Methylalkohol:

I. 618,7; II. 592,4; III. 569,1; IV. 528,9; V. 494,8; E.-Abs. 434.

Eine Probe wurde verseift und in $^n/_{10}$-KOH mit analytischem Material verglichen, wo sich auch völlige Übereinstimmung herausstellte.

I. 630,0; II. 578,3; III. 548,0; IV. 513,3; E.-Abs. 470.

[1]) H. 138, 262 (1924).

(Geschlossen am 12. Januar 1929.)

Digitized by Google

Über die Anwendung von Magnesium und Methylalkohol als Reduktionsmittel;

von *L. Zechmeister* und *P. Rom.*

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Pécs, Ungarn].[1])

(Eingelaufen am 17. Dezember 1928.)

Als Beitrag zu den präparativen Anwendungsmöglichkeiten des Magnesiums, die sich neuerdings vermehren[2]), teilten wir vor einiger Zeit Versuche mit, über die Reduktion von Nitrokörpern mit Hilfe von Magnesium und Salmiaklösung.[3]) Gleichzeitig wurde in Aussicht gestellt, die Verwertung des aus absolutem oder wasserarmem Methylalkohol durch das Metall entwickelten Wasserstoffs[4]) zu untersuchen. Blankes Magnesiumband, auf die methylalkoholische Lösung des zu reduzierenden Körpers einwirkend, stellt in der Tat ein sauberes, in der Handhabung angenehmes Reagens dar, das allerdings in 2—6fachem Überschuß eingeführt werden muß. Die Abgrenzung seines Anwendungsgebietes soll durch die vorliegende Arbeit gefördert werden. Wir reduzierten zunächst Vertreter von solchen Körperklassen, auf welche die Wirkung von ähnlichen Mitteln bereits erprobt ist, nämlich aromatische und

[1]) Teilweise vorgelegt in der Sitzung der III. Klasse der Ungar. Akademie der Wissenschaften, am 4. Juni 1928.

[2]) Vgl. u. a. J. F. Spencer, B. **41**, 2302 (1908); H. Meerwein u. R. Schmidt, A. **444**, 221 (1925); J. v. Braun, G. Kirschbaum, G. Lemke, B. **54**, 610 (1921); **55**, 3541 (1922); **56**, 1562 (1923); H. Gilman u. F. Schulze, C. **1927**, II, 2275; V. Cerchez, Bull. soc. chim. [4] **43**, 762 (1928); A. Terentjew u. A. Rubinstein, C. **1928**, II, 745 und zahlreiche Angaben bei R. Stoermer, Handb. d. biol. Arbeitsmeth. Abt. I, Teil 2, S. 220—456 (1925).

[3]) B. **59**, 867 (1926).

[4]) E. Szarvasy, B. **30**, 806 (1897); N. Bjerrum u. L. Zechmeister, B. **56**, 894 (1923).

Digitized by Google

fettaromatische Ketone, ferner Halogen-, Nitro- und Halogennitro-benzole.

Reduktion von Ketonen.

Benzophenon liefert mit Magnesium und Methylalkohol reines *Benzhydrol*, in einer 90-proc. Ausbeute so glatt, daß die Reaktion zur Darstellung des Hydrols im Schülerlaboratorium geeignet ist. Auch *1,3-Diphenylaceton* verhält sich ähnlich und ergibt in der gleichen Ausbeute das entsprechende Carbinol $C_6H_5.CH_2.CHOH.CH_2.C_6H_5$.

Weitaus uneinheitlicher als diese rein aromatischen Ketone setzt sich *Acetophenon* um. Das Hauptprodukt ist zwar auch hier das entsprechende Hydrol, es bilden sich aber auch Pinakon und höher molekulare Produkte, so daß nur 45 Proc. der berechneten Menge an Methyl-phenyl-carbinol und 11 Proc. an Acetophenon-Pinakon rein isoliert werden konnten, während ein Drittel des Materials in harzartigem Zustand zurückblieb. Die gleiche, mäßige Ausbeute an Hydrol zeigte sich auch bei der Reduktion von p-Methoxyacetophenon. Aus *ω-Brom-acetophenon* wird das Halogen restlos abgespalten und die Verbindung der Hauptsache nach zu Methyl-phenylcarbinol reduziert (Reinausbeute 68 Proc.).

Das skizzierte Ergebnis sei hier nur mit wenigen Angaben der ausgedehnten Literatur verglichen. Bei der Reduktion von *Benzophenon* ist Benzhydrol, als Hauptprodukt, auch mit Hilfe von Natriumamylat[1]), Calcium und Äthylalkohol[2]), ferner von Magnesiumamalgam und Weingeist[3]) erhalten worden. Im letzteren Falle entsteht daneben etwas Diphenylmethan, das bei Anwendung von Natrium und Methylalkohol, oder, nach A. Klages und P. Allendorff[4]), von Natrium und Äthylalkohol fast quantitativ gebildet wird, — eine Reaktion, die wir mit Magnesium und Holzgeist nicht verwirklichen konnten. Auch das von J. Böeseken und W. D. Cohen[3]) in verdünntem Alkohol angewandte Aluminiumamalgam wirkt merklich verschieden von unserem Reagens, indem es neben dem Hydrol auch viel (z. B. 32 Proc.) Benzpinakon ergibt. Sowohl die Hydrol- als auch die Di-

[1]) O. Diels u. R. Rhodius, B. 42, 1072 (1909).
[2]) Ch. Marschalk, B. 43, 641 (1910).
[3]) J. Böeseken u. W. D. Cohen, C. 1915, I, 1375.
[4]) B. 31, 998 (1898).

Digitized by Google

phenylmethan-Stufe läßt sich nach F. Straus und H. Grindel[1]) bei der katalytischen Hydrierung in Gegenwart von Palladium festhalten, während es A. Skita gelang, Benzophenon in Dodekahydro-diphenylmethan umzuwandeln.[2])

Die Umsetzung des *Acetophenons* verläuft mit manchem Reduktionsmittel schwieriger und weniger einheitlich, als die des Benzophenons. So erhielten A. Klages und P. Allendorff (a. a. O.) das Methyl-phenylcarbinol nur in einer Ausbeute von etwa 40 Proc., nebst einem hochsiedenden Öle. Mit Aluminiumamalgam entsteht in sehr schlechter Ausbeute das Pinakon.[3]) Endlich wurde von J. v. Braun und G. Kochendörfer festgestellt[4]), daß Acetophenon bei der Einwirkung von Wasserstoff, unter Druck, in Gegenwart von Nickel, zur Hälfte unverändert bleibt und im übrigen das Hydrol ergibt.

Als Beispiele für *ungesättigte Ketone* reduzierten wir *Benzal-* und *Dibenzal-aceton* $C_6H_5.CH:CH.CO.CH_3$ bzw. $C_6H_5.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_5$ und beobachteten, daß außer der Umwandlung des Carbonyls auch die Absättigung der Doppelbindungen erfolgt. Die Reinausbeute an Benzyl-isopropylalkohol $C_6H_5.CH_2.CH_2.CHOH.CH_3$ betrug 77 Proc., die an der symmetrischen Dibenzylverbindung $C_6H_5.CH_2.CH_2.CHOH.CH_2.CH_2.C_6H_5$ rund 70 Proc.

Das Reagens führt also hier zu einem Ergebnis, das auch unter energischen Bedingungen erzielt wurde, z. B. durch Einwirkung von Wasserstoff unter Druck.[5]) Hingegen setzt sich Benzalaceton bei der katalytischen Hydrierung, in Gegenwart von Palladium, lediglich in Benzyl-aceton um [F. Straus und H. Grindel[6]), R. Stoermer[7])] und mit Natriumamalgam haben C. Harries und G. Eschenbach das gleiche Reduktionsprodukt erhalten[8]); es wird von einem dimeren, bei der Anwendung von Aluminiumamalgam vorwiegend entstehenden Diketon begleitet.

Magnesium und Methylalkohol weisen, nach dem Ge-

---

[1]) A. **439**, 276, und zwar 301 (1924).

[2]) B. **48**, 1486, 1685 (1915).

[3]) W. D. Cohen, C. **1919**, III, 160.

[4]) B. **56**, 2172 (1923.)

[5]) J. v. Braun u. G. Kochendörfer, B. **56**, 2172 (1923).

[6]) A. **439**, 276, und zwar 302 (1924); vgl. aber auch K. Freudenberg, B. **53**, 1426 (1920).

[7]) Vgl. R. Stoermer, a. a. O., S. 316 (1925); sowie auch A. Kaufmann und R. Radosević, B. **49**, 675 (1916).

[8]) B. **29**, 380 (1896).

Digitized by Google

sagten, immerhin gewisse individuelle Züge als Reduktionsmittel auf und dürften bei weiteren Ketonen von Nutzen sein.

Einwirkung auf Halogenverbindungen.

Aliphatisch gebundenes Halogen wird durch Magnesium und Methylalkohol aus zahlreichen Verbindungen entfernt, doch sollen hierüber erst später nähere Angaben folgen. In dieser Mitteilung wird, außer der erwähnten Enthalogenisierung von ω-Bromacetophenon, nur der Spezialfall des Benzophenonchlorids $C_6H_5.CCl_2.C_6H_5$ beschrieben, das gar nicht reduziert wird, sondern die Chloratome, statt mit Wasserstoff, mit Methoxyl austauscht. Es bildet sich Dimethoxy-diphenylmethan $C_6H_5C(OCH_3)_2C_6H_5$, das bekanntlich durch Einwirkung von Natrium-methylat bzw. -azid und Holzgeist, ja von Methanol allein auf das Chlorid entsteht.[1])

Die Reduktion der einfachen *Halogenbenzole* ergab folgendes: Chlorbenzol wird durch Magnesium und Methylalkohol nicht angegriffen, Brombenzol spaltet unter den angewandten Bedingungen ziemlich leicht, in einem Ausmaße von rund 60 Proc. Halogen ab, während Jodbenzol, ferner α-Brom- oder α-Chlornaphtalin glatt und quantitativ ihr Halogen abgeben. Es entstehen immer die einfachen Kohlenwasserstoffe; eine Bildung von z. B. Diphenyl wurde bisher nicht beobachtet.[2])

Reduktion von Nitrobenzol und der Nitrotoluole.

So einfach die Reduktion von Nitrobenzol erscheinen mag, so verwickelt sind die Vorgänge, die sich dabei abspielen. Mit einem, dem unseren nahestehenden Reagens, nämlich mit Calcium in Methyl- oder Äthylalkohol, haben

---

[1]) Mackenzie, Journ. chem. soc. 69, 987 (1896); G. Schroeter, B. 42, 2342 (1909); F. Straus u. O. Ecker, B. 39, 3005 (1906); F. Straus u. H. Blankenhorn, A. 415, 252 (1917).

[2]) Völlig anders verläuft die von J. v. Braun, G. Kirschbaum und G. Lemke (a. a. O.) angewandte Dehalogenisierung mit Magnesium in Äther, bei der durch Abspaltung benachbarter Bromatome eine Doppelbindung entsteht.

Digitized by Google

sich bereits F. M. Perkin und L. Pratt vergeblich bemüht, die Umsetzung einheitlich zu leiten. Es konnten nicht über 21 Proc. Azoxybenzol gefaßt werden.[1]) Ähnlich verlaufen Reduktionsversuche nach dem Salmiakverfahren.[2])

Die Einwirkung von Magnesium und Methylalkohol läßt bei der unten beschriebenen Arbeitsweise einen Teil des *Nitrobenzols* unverändert und führt zur gleichzeitigen Bildung von Azoxy-, Azo-, Hydrazo-benzol und Anilin; bei niedriger Versuchstemperatur ist auch Phenylhydroxylamin nachweisbar.[3]) Etwa $^3/_4$ des gesamten Materials gehen in ein Gemisch von Azo- und Azoxykörper über. Verwandelt man die Azoxykomponente durch Erhitzen mit Eisen- oder Magnesiumpulver in Azobenzol, so beträgt die Ausbeute an letzterem rund 70 Proc. Der Versuch kann aber auch so geleitet werden, daß ein namhafter Teil des Nitrobenzols unverändert bleibt; verjagt man dasselbe mit Wasserdampf, so wird der Azokörper mitgerissen und der Rückstand ergibt reines Azoxybenzol (25 Proc. d. Th.), während aus dem Destillat Azobenzol gewonnen werden kann.

Weit einheitlicher verläuft die Reduktion der *Nitrotoluole.* Es bleibt zwar in der Regel auch hier etwas Ausgangsmaterial unverändert und in den Mutterlaugen sind Amin und Hydroxylaminderivat nachweisbar, doch waltet die Azoxystufe derart vor, daß es leicht gelingt, o-, m- bzw. p-Nitrotoluol in einer Ausbeute von 57, 70 bzw. 61 Proc. in reine Dimethylazoxybenzole umzuwandeln. Die wahren Ausbeuten müssen höher sein, da die Reinigung mit Verlusten verbunden ist.

Reduktion von Halogen-nitrobenzolen.

Unterwirft man *Chlor-* bzw. *Brom-nitrobenzole* der Einwirkung von Magnesium und Methanol, so ist die vorwiegend entstehende Azoxyverbindung leicht faßbar. Das Verfahren, das hier von präparativem Nutzen sein kann,

[1]) Journ. chem. soc. **95**, 159 (1909).

[2]) B. **59**, 867 (1926).

[3]) Vgl. hierzu die Arbeiten von E. Bamberger, z. B.: B. **27**, 1347, 1548 (1894); **33**, 3623, 3642 (1900).

Digitized by Google

führte zu den nachstehenden Reinausbeuten. Es ergibt sich angenähert das gleiche Bild, als wenn das Metall in Salmiak angewandt wird.

Reinausbeuten an Azoxyverbindungen (in Proc. d. Th.):

	Mit Mg + CH_3OH in Proc.	Mit Mg + NH_4Cl [1]) in Proc.
2,2'-Dichlor-azoxybenzol	60	57
3,3'- „	80	90
4,4'- „	81	81
2,2'-Dibrom-azoxybenzol	32	30
3,3'- „	70	59
4,4'- „	84	57

Der Gang der Umsetzung wird also durch die Stellung des Halogens beeinflußt. Am wenigsten glatt verläuft sie bei o-Halogenverbindungen, die in der Regel ein öliges Rohprodukt liefern, das erst nach Abblasen der flüchtigen Bestandteile erstarrt. Ungünstig werden die Ausbeuten auch durch den im vorigen Abschnitt erwähnten Angriff des Reagens auf aromatisch gebundenes Halogen beeinflußt. Nach verlaufener Umsetzung haben wir in allen Mutterlaugen ionogenes Chlor oder Brom gefunden, besonders viel bei o-Derivaten. Es wird so Material der Hauptreaktion entzogen und außerdem gehen die Verluste beim Reinigen der Halogen-azoxykörper über das übliche Maß hinaus.

Schließlich sei noch erwähnt, daß während der Reaktion vorübergehend schöne dunkelrote, noch nicht näher untersuchte Farbstoffe auftreten, sofern Nitrogruppe und Halogen benachbart sind (beobachtet bei der Reduktion von o-Chlor- und o-Brom-nitrobenzol, sowie von 2,5-Dibrom-1-nitrobenzol).

Die Durchführung der unten mitgeteilten Versuche wurde durch Zuwendungen aus dem Ungar. Naturwissenschaftlichen Landesfonds erleichtert.

[1]) B. 59, 867 (1926.)

Digitized by Google

Versuche.

I. Reduktion einiger Ketone.

Benzophenon. Zu einer Lösung von 9,1 g Keton in 200 ccm wasserfreiem Methylalkohol wird unter Rückfluß Magnesium gefügt (4,55 g Mg-Band, 0,2 mm dick, frisch geschmirgelt, in 1 cm lange Stücke zerschnitten) und die bald lebhaft werdende Reaktion durch Wasserkühlung gemäßigt. Das Metall verschwindet innerhalb 2 Stunden und es entsteht eine klare Lösung, die durch Destillation vom Holzgeist befreit wird. Nun fügten wir unter Rühren Eiswasser zu, sodann 80-proc. Essigsäure[1]), bis zur schwach sauren Reaktion. Die letzten Anteile des Magnesiumhydroxyds gehen am Wasserbade in Lösung und es kommt ein farbloses Öl zum Vorschein, das beim Abkühlen erstarrt Das sehr reine Rohprodukt (9,0 g = 98 Proc. d. Th.) schmolz bei 64°. Im Vakuum getrocknet und aus Ligroin umkrystallisiert, lieferte es 8,2 g schneeweißer Nadeln (Reinausbeute 89 Proc., Schmelzpunkt und Mischschmelzp. 67,5°). Das *Benzhydrol* gab mit Schwefelsäure die bekannte Rotfärbung.

0,1534 g Subst.: 0,4758 g CO_2, 0,0908 g H_2O.

$C_{13}H_{12}O$	Ber.	C 84,73	H 6,57
	Gef.	„ 84,59	„ 6,62.

Anhangsweise sei vermerkt, daß die Darstellung von Benzhydrol noch einfacher und fast quantitativ nach der *Salmiakmethode* verläuft. Eine Lösung von 18,2 g Phenon in 0,5 Liter käuflichem Weingeist wurde mit 200 ccm einer gesättigten Chlorammonlösung und dann mit 7,3 g Mg versetzt. Das Metall geht in 1 Stunde in Lösung, wenn man gegen Schluß durch Erwärmen nachhilft. Wird nun der Alkohol verjagt, so krystallisiert das Hydrol aus (Schmelzp. 64—65°). Die getrocknete Substanz ergab, aus Ligroin umkrystallisiert, 18 g reines Benzhydrol (Schmelzpunkt und Mischschmelzp. 68°).

1,3-Diphenylaceton. 6 g Keton (Schmelzp. 30°) in 150 ccm Methylalkohol, 3,9 g Magnesium. Die Umsetzung nimmt 1—2 Stunden in Anspruch. Die durch Abdampfen des Holzgeistes und Ansäuern mit Essigsäure wie oben erhaltene Flüssigkeit ist ausgeäthert worden, worauf der mit

[1]) Die Anwendung von Salzsäure ist ungünstig und führt zu unreinen, öligen Präparaten.

Digitized by Google

Bicarbonat entsäuerte und dann getrocknete Äther einen öligen Rückstand hinterließ. Der letztere ergibt bei der Vakuumdestillation zuweilen einen geringen, gelben Vorlauf (1—2 Tropfen) und geht dann innerhalb zweier Grade über (Siedep.$_{15}$ = 198—9°, korr.); etwa ein halbes Gramm Harz bleibt im Kolben zurück. Ausbeute nach zweimaligem Rektifizieren 5,4 g *Dibenzylcarbinol*, also 89 Proc. d. Th.[1])

0,1995 g Subst.: 0,6183 g CO_2, 0,1395 g H_2O.

$C_{15}H_{16}O$	Ber.	C 84,85	H 7,60
	Gef.	„ 84,52	„ 7,82.

Acetophenon. Die methylalkoholische Lösung (24,0 g in 400 ccm) wurde in vier Portionen, insgesamt mit 29,2 g Magnesium versetzt. Die Reaktion verläuft lebhaft, so daß zeitweise stark gekühlt werden muß. Wie bei dem vorstehenden Präparat, haben wir die essigsaure Lösung mit Äther geschüttelt, der 23 g Substanz aufnahm und, nachdem der Auszug entsäuert und getrocknet worden, ein dickes Öl hinterließ. Aus demselben gingen bei der Vakuumdestillation (Badtemperatur 155°, Druck 15 mm) zunächst *Methylphenylcarbinol* über. Ausbeute nach erfolgtem Rektifizieren 11,1 g, also 45,5 Proc., Siedep.$_{760}$ = 204° (korr.).

0,1278 g Subst.: 0,3672 g CO_2, 0,0968 g H_2O.

$C_8H_{10}O$	Ber.	C 78,62	H 8,26
	Gef.	„ 78,36	„ 8,48.

Nun wurde die Temperatur des Bades auf 240° gesteigert. Aus der gelben, viscosen Masse destillierte jetzt ein ziemlich dünnflüssiges Öl, das in der Vorlage größtenteils zu farblosen Nadeln erstarrte. Das Gemisch wurde in wenig heißem Benzol gelöst und mit Ligroin versetzt, worauf 2,55 g *Acetophenon–Pinakon* in reinem Zustand auskrystallisierten. Ausbeute rund 11 Proc., Schmelzp. 124° (korr.).

0,1514 g Subst.: 0,4400 g CO_2, 0,1046 g H_2O.

$C_{16}H_{18}O_2$	Ber.	C 79,29	H 7,49
	Gef.	„ 79,26	„ 7,73.

Im Destillierkolben blieb eine colophoniumartige Masse zurück.

[1]) Darstellung mit Hilfe von Natrium: V. Bogdanowska, B. 25, 1271 (1892). Siedep. 327°.

Digitized by Google

ω-Bromacetophenon. 7,96 g Bromverbindung (aus 50-proc. Alkohol umkrystallisiert, Schmelzp. 50°), 300 ccm Methylalkohol, 11,67 g Magnesium. Die stürmisch reagierende Flüssigkeit muß stark gekühlt werden. Nach Verjagen des Methanols, Versetzen mit Wasser und Ansäuern mit Essigsäure, wurde ausgeäthert. Der entsäuerte und getrocknete Auszug hinterließ ein farbloses Öl, das aus einem Bade von 150—160° bei 15 mm Druck größtenteils überging und im Vakuum rektifiziert wurde. Ausbeute 3,3 g *Methyl-phenylcarbinol*, also 68 Proc. d. Th. Siedepunkt bei Atmosphärendruck 204° (korr.).

0,1296 g Subst.: 0,3726 g CO_2, 0,0962 g H_2O.

$C_8H_{10}O$	Ber.	C 78,62	H 8,26
	Gef.	„ 78,41	„ 8,31.

Bei der Steigerung der Badtemperatur bis zu 300° ging nichts mehr über. In der essigsauren, ausgeätherten Hauptlösung haben wir das ionisierte Halogen nach Volhard titriert. Gef. 100,6 Proc. des ursprünglich vorhandenen Broms. Die Abspaltung des Halogens ist also quantitativ.

ω-Bromacetophenon wird nach J. V. Backes, R. W. West und M. Å. Whiteley durch Jodkalium und Essigsäure nur zu Acetophenon reduziert[1]) und auch die Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure auf 3,4-Dioxy-6-methyl-ω-chloracetophenon beschränkt sich auf den Ersatz des Halogens durch Wasserstoff.[2])

p-Methoxy-acetophenon. 6 g Keton, 200 ccm Methylalkohol, 5,84 g Magnesium (in drei Portionen, unter ständiger Kühlung der Flüssigkeit eingeführt). Aufarbeitung wie oben. Bei der Destillation ging das Carbinol aus einem Bade von 170—200°, unter 17 mm Druck über. Ausbeute an rektifiziertem Hydrol 2,85 g (47 Proc. d. Th.). Siedepunkt$_{760}$ = etwa 310° (korr.). Schwach nach Anis riechendes Öl, das mit konz. Schwefelsäure eine wochenlang beständige Rotfärbung gibt. Entsteht als Nebenprodukt der katalytischen Hydrierung von p-Methoxyacetophenon[3]) und wurde auch auf anderem Wege erhalten.[4])

0,1456 g Subst.: 0,3778 g CO_2, 0,1035 g H_2O.

$C_9H_{12}O_2$	Ber.	C 71,00	H 7,96
	Gef.	„ 70,77	„ 7,95.

Der Destillationsrückstand enthält etwas Pinakon.

Benzalaceton. 15,4 g Benzalaceton (Schmelzp. 41—42°), 400 ccm Methanol, 15,3 g Magnesium. Die Reaktion wird durch Kühlen gemäßigt. Aufarbeitung wie oben. Bei der

---

[1]) Journ. chem. soc. **119**, 359 (1921).

[2]) H. v. Krannichfeldt, B. **46**, 4020 (1913).

[3]) F. Straus u. H. Grindel, A. **439**, 276, u. zwar 299 (1924).

[4]) B. **36**, 3592 (1903).

Digitized by Google

Vakuumdestillation des Ätherrückstandes ging ein farbloses, ziemlich dickes, nicht unangenehm riechendes Öl über, das rektifiziert wurde (12,2 g). (Badtemperatur 155°, Siedepunkt$_{15}$ = 123—124°, Siedep.$_{750}$ = 238° (korr.). Ausbeute 77 Proc. Der Körper ist *Benzyl-isopropylalkohol*; er wurde bereits von A. Klages aus Benzylaceton $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ mit Natrium und Alkohol erhalten.[1])

0,1034 g Subst.: 0,3020 g CO_2, 0,0847 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O$	Ber.	C 79,94	H 9,40
	Gef.	„ 79,65	„ 9,17.

Dibenzalaceton. 18,72 g Keton (Schmelzp. 112°), 500 ccm Methylalkohol, 17,52 g Magnesium. Das Metall verschwand in 2 Stunden. Die vom Holzgeist durch Abdampfen befreite Flüssigkeit schied beim Ansäuern mit 80-proc. Essigsäure eine ölige Masse aus, die in Äther ging. Die ätherische Lösung wurde von einem suspendierten, krystallinischen Körper durch Filtration befreit[2]) und eingedampft. Der dickflüssige Rückstand lieferte bei der Vakuumdestillation ein farbloses Öl (Siedep.$_{15}$ = 219°, Badtemperatur 250°). Ausbeute 13,55 g (= 71 Proc.). Das Präparat zeigte die richtige Zusammensetzung, doch enthielt es noch eine Spur Keton, das die Krystallisation hinderte. Nach Entfernung desselben, durch Schütteln der alkoholischen Lösung mit konz. Natriumbisulfit, wurde ausgeäthert und der Ätherrückstand im Vakuum rektifiziert. Das Destillat erstarrte nun leicht im Eisschrank zu schneeweißen Nadeln. Schmelzpunkt 42—44°. *Dibenzyl-isopropylalkohol* wurde bereits aus Dibenzyl-aceton bereitet.[3])

[1]) B. 37, 2313 (1904); vgl. auch H. H. Schlubach u. H. Miedel, B. 57, 1682 (1924), sowie die Zitate des theoretischen Teiles.

[2]) Am Filter blieb 0,5 g einer in den meisten Solvenzien unlöslichen Substanz zurück. Sie wurde in heißem Pyridin gelöst, mit Holzgeist gefällt und bildete dann farblose, seidenglänzende, verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 279° (korr.).

0,1296 g Subst.: 0,4086 g CO_2, 0,0806 g H_2O.

Gef. C 85,98 H 6,96.

[3]) W. Borsche u. J. Wollemann, B. 45, 3713 (1912); F. Straus u. H. Grindel erhielten ihn in untergeordneten Mengen aus Dibenzalaceton. A. 439, 305 (1924).

Digitized by Google

0,1901 g Subst.: 0,5926 g CO_2, 0,1389 g H_2O. — 0,2773 g Subst.: 0,8638 g CO_2, 0,2027 g H_2O.

$C_{17}H_{20}O$	Ber.	C 84,94	H 8,39
	Gef.	„ 85,02, 84,95	„ 8,18, 8,18.

II. Halogenhaltige Verbindungen.

Benzophenonchlorid. 4,74 g Chlorid, 200 ccm abs. Methylalkohol, 2,92 g Magnesium. Die Flüssigkeit wurde nach beendeter Reaktion in Wasser gegossen, mit Essigsäure angesäuert und das auskrystallisierte Benzophenon-dimethylacetal abgesaugt. Ergebnis: aus Ligroin schieden sich 3,9 g farbloser Nadeln ab; Ausbeute 85,5 Proc., Schmelzpunkt und Mischschmelzp. 107,5° (korr.). Das gleiche Resultat wurde durch Anwendung einer fertigen Magnesium-methylat-Lösung erzielt.[1])

0,1508 g Subst.: 0,4350 g CO_2, 0,0992 g H_2O.

$C_{15}H_{16}O_2$	Ber.	C 78,90	H 7,07
	Gef.	„ 78,67	„ 7,36.

Jodbenzol. Zu einer Lösung von 40,8 g *Jodbenzol* in 500 ccm Methanol wurden unter ständiger, starker Kühlung, innerhalb 4 Stunden, in 6 Portionen, 29,2 g Magnesium gefügt. Wegen der Flüchtigkeit des Reduktionsproduktes war der Rückflußkühler mit einem doppelt gebogenen Glasrohr versehen, das unter gekühltem Methylalkohol endete. Der letztere wurde nach abgelaufener Umsetzung mit der Hauptlösung vereinigt und so lange destilliert, bis eine Probe der übergehenden Flüssigkeit beim Versetzen mit Wasser klar blieb. Das Destillat haben wir in Wasser gegossen, die Oberschicht abgehoben, getrocknet und wiederholt sorgfältig rektifiziert. Erhalten z. B. 11,0 g Benzol, also 70 Proc. d. Th. (Schmelzp. 5,4°, Siedep. 80,5°.)

Daß die Umsetzung so gut wie quantitativ ist, geht aus folgender Bestimmung hervor: Die nach Vertreiben der flüchtigen Produkte zurückgebliebene Masse wurde in Essigsäure gelöst, filtriert und ein aliquoter Teil der Lösung mit Salpetersäure versetzt. Bei der Titrierung nach Volhard[2]) gefunden: 98 Proc. des ursprünglichen Jodgehaltes in ionogener Form.

Ein ähnlich ausgeführter Versuch mit *Brombenzol* (31,4 g in

[1]) Ist der Methylalkohol feucht, so entstehen natürlich andere Produkte, darunter *Benzhydrol* (Schmelzp. 68°) und *Benzpinakon* (Schmelzpunkt 191°, korr.). (Ber. C 85,20, H 6,06. Gef. C 85,14, H 6,44.)

[2]) Der Eisenalaun soll erst nach gutem Absitzen des Jodsilbers zugefügt werden, da sonst Jod in Freiheit gesetzt werden kann.

Digitized by Google

500 ccm CH_3OH, 18,25 g Mg) bewies, daß hier nur etwa 60 Proc. des Ausgangsproduktes dehalogenisiert wurden. Der Rest blieb unverändert. Diphenyl war in keinem Falle nachweisbar.

α-Brom-naphtalin. Diese Reduktion vollzieht sich besonders glatt. 4,14 g α-Brom-naphtalin in 100 ccm Methylalkohol, 2,92 g Magnesium. Schon während der Gasentwicklung erschienen glänzende Tafeln. Die mit 80-proc. Essigsäure angesäuerte und von kleinen Verunreinigungen filtrierte Flüssigkeit wurde in viel Wasser gegossen und das reichlich auskrystallisierte Naphtalin abgesaugt. Ausbeute 2,45 g = 96 Proc. d. Th., Schmelzp. 80,5° (korr.). Das farblose Rohprodukt haben wir ohne jede Reinigung analysiert: (C 93,50, H 6,56 anstatt C 93,71, H 6,30).

In der Mutterlauge durch Titration gefunden: 100,7 Proc. des gesamten Broms, in ionogener Form.

Ähnlich verhält sich auch *α-Chlornaphtalin.*

III. Reduktion von Nitrobenzol und der Nitrotoluole.

Nitrobenzol. Von vielen Versuchen seien nur zwei typische mitgeteilt. a) 6,15 g Nitrobenzol, 110 ccm Methanol, 6 g Magnesium. Nach Ablauf der durch Kühlen gemäßigten Reaktion wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen und mit Essigsäure angesäuert. Die abgeschiedene gelbe Substanz ergab nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Weingeist 1,25 g (27,5 Proc. d. Th.) reines *Azobenzol* vom Schmelzp. 67°. Bei einigen Parallelversuchen wurde das Rohprodukt nicht umkrystallisiert, sondern getrocknet und mit Eisen- (oder Magnesium-) Pulver destilliert; erhalten je 3,2 g *Azobenzol* (70 Proc.). (Ber. N 15,38. Gef. N 15,39.)

b) 24,6 g Nitrobenzol, 600 ccm Methylalkohol und 10,95 g Mg (also weit weniger, wie beim vorstehenden Versuch). Das ölige Rohprodukt wurde mit Wasserdampf behandelt, worauf der abgekühlte Rückstand krystallisierte. Einmal aus Holzgeist umkrystallisiert: 8,0 g (24,5 Proc. d. Th.) Azoxybenzol; Schmelzp. 36°. (Ber. N 14,14. Gef. N 14,22.)

Das mit Dampf übergetriebene Nitrobenzol war orangegelb und schied gelbe Nadeln des Azobenzols ab. (Ein ähnliches Verhalten wird auch bei der Reduktion der Nitrotoluole beobachtet.)

a) 38,4 g *o-Nitrotoluol,* 750 ccm Methanol, 30,7 g Magnesium. Die Umsetzung wurde in den ersten 2 Stunden durch Kühlung gemäßigt und dann durch einstündiges Kochen am Wasserbade vervollständigt.

Digitized by Google

Die von dem Alkohol befreite Masse versetzten wir mit etwa 200 ccm Wasser und dann mit 250 ccm konz. Salzsäure. Das ausgeschiedene, orangegelbe Rohprodukt (21,6 g, Schmelzp. 40°) lieferte beim Umkrystallisieren aus Ligroin 18,0 g reines *2, 2'-Dimethyl-azoxybenzol* vom Schmelzp. 59°. Ausbeute 57 Proc. (Ber. N 12,39. Gef. N 12,59.)

Die Mutterlauge gibt starke Chlorkalkreaktion; zuweilen ist auch Tolylhydroxylamin anwesend. Verwendet man weniger Metall als angegeben, so bleibt viel Nitrotoluol unverändert

b) 10,96 g *m-Nitrotoluol*, 600 ccm Methylalkohol, 8,76 g Magnesium. Verfahren wie oben. Aus dem Rohprodukt wurden 2 g Nitrotoluol mit Dampf abgeblasen und hierauf der Rückstand aus Weingeist umkrystallisiert. Ergebnis: 6,2 g *3, 3'-Dimethyl-azoxybenzol*; Schmelzpunkt 38—39°. — Ein größerer Ansatz, mit 38,4 g o-Nitrotoluol lieferte 22,0 g reines Produkt. Ausbeuten: 69—69,5 Proc. d. Th. (Ber. N 12,39, Gef. N 12.48).

Für die Mutterlaugen gilt das Obengesagte.

c) 10,96 g *p-Nitrotoluol*, 600 ccm Methylalkohol, 8,76 g Magnesium. Nachdem das Metall in Lösung gegangen und die Flüssigkeit eine weitere Stunde lang unter Rückfluß gekocht war, schieden sich beim Erkalten bereits reichlich hellgelbe Nadeln ab. Aufarbeitung wie beschrieben. Das feste Rohprodukt (8,0 g) gab bei der Dampfdestillation 2 g Nitrokörper ab und lieferte, aus Ligroin-Äthylalkohol umkrystallisiert, 5,5 g reines *4, 4'-Dimethyl-azoxybenzol* vom Schmelzp. 70°. Ausbeute 61 Proc. d. Th. (Gef. N 12,67.)

IV. Darstellung von Azoxykörpern aus Halogennitrobenzolen.[1])

2, 2'-Dichlor-azoxybenzol. 37,8 g o-Chlornitrobenzol in 1500 ccm Methylalkohol, 35 g Magnesium. Die Reaktion wird so geleitet, daß die Flüssigkeit ständig siedet. Das Metall geht in 1—2 Stunden in Lösung, während dem eine intensiv rote Farbe auftritt. Nach einstündigem Kochen auf dem Wasserbad und Verjagen des Lösungsmittels (wobei die Rotfärbung in Blaßgelb umschlägt), wurde die erkaltete Masse vorsichtig, in Portionen, mit etwa 250 ccm konz. Salzsäure und sodann mit 0,6 Liter Wasser versetzt. Das Magnesiumhydroxyd geht in Lösung und eine aus hellgelben Nadeln bestehende Krystallmasse erscheint (28 g; gef. 9,70 Proc. N), die, aus Weingeist umkrystallisiert, 19,2 g reinen Azoxykörper ergab. Ausbeute 60 Proc., Schmelzp. 56°.

[1]) Betr. Literatur vgl. B. 59, 867 (1926).

Digitized by Google

0,1914 g Subst.: 17,90 ccm N (22°, 751 korr. 739 mm). — 0,1498 g Subst.: 0,1626 g AgCl (Carius).

$C_{12}H_8ON_2Cl_2$

Ber. N 10,49 Cl 26,56 Gef. N 10,52 Cl 26,85.

Bei manchen Versuchen war das Rohprodukt ölig, was auf einen Gehalt an Nitrokörper hindeutet; wird der letztere durch Dampf vertrieben, so erstarrt der Rückstand krystallinisch, während im Kühler Krystalle der Nitroverbindung erscheinen. — Bei zu starker Kühlung während der Reduktion ist etwas Hydroxylaminderivat nachweisbar. Amin ist in der Mutterlauge stets anwesend. Ferner haben wir bei manchen Versuchen aus der Mutterlauge des umkrystallisierten Hauptproduktes etwas 2,2'-Dichlor-azobenzol gewonnen (Schmelzp. 137°).

3,3'-Dichlor-azoxybenzol. 6,3 g m-Chlornitrobenzol, 300 ccm Methanol, 5,84 g Magnesium. Nachdem letzteres in Lösung gegangen, wurde noch 2 Stunden lang gekocht. Bereits die erkaltete Lösung schied gelbe Nadeln ab, die sich nach Abdestillieren des Alkohols und Lösen des Hydroxyds in verdünnter Salzsäure beträchtlich vermehrten. Rohprodukt 4,75 g (Schmelzp. 91°). Aus Alkohol krystallisiert: 4,25 (=80 g Proc. d. Th.), Schmelzp. 95,5°.

0,1374 g Subst.: 13,00 ccm N (21°, 750 korr. 738 mm).

$C_{12}H_8ON_2Cl_2$ Ber. N 10,49 Gef. N 10,67.

Die Mutterlauge enthält etwas Amin; Hydrazo- und Hydroxylamin-Körper sind nicht nachweisbar. — Die Anwendung von weniger Magnesium als angegeben, ließ zu viel Ausgangsmaterial unangegriffen. Beispielsweise enthielt das Rohprodukt 9,92 Proc. N (ber. für den Nitrokörper 8,89 Proc.) und die Reinausbeute sank auf 50 Proc.

4,4'-Dichlor-azoxybenzol. 3,0 g Magnesium lösten sich in 2 Stunden in der methylalkoholischen Lösung des p-Chlornitrobenzols auf (6,0 g in 250 ccm). Eine Rotfärbung wird dabei (sowie beim vorstehenden Versuch) nicht beobachtet. Bereits die heiße Lösung schied gelbe Nadeln ab. Das wie oben gewonnene Rohprodukt (5,08 g; N-Gehalt 9,93 Proc.) wurde in wenig heißem Benzol gelöst und mit warmem Weingeist versetzt. Ergebnis: 4,1 g reine Azoxyverbindung vom Schmelzp. 158° (korr.). Ausbeute 81 Proc. d. Th.

0,1290 g Subst.: 18,00 ccm N (21°, 749 korr. 738 mm).

$C_{12}H_8ON_2Cl_2$ Ber. N 10,49 Gef. N 10,57.

2,2'-Dibrom-azoxybenzol. 16,16 g o-Bromnitrobenzol, 600 ccm Methylalkohol, 11,68 g Magnesium. Die während der Umsetzung auf-

Digitized by Google

tretende schöne Rotfärbung verblaßt später und schlägt in Gelblich um. Nach Aufhören der Wasserstoffentwicklung wurde noch 2 Stunden lang gekocht und die nach Verjagen des Alkohols hinterbliebene, mit Eiswasser versetzte Masse mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert. Das abgeschiedene gelbliche Öl erstarrte bei Eiskälte leicht zu Krystallen, welche zwecks Befreiung von unverändertem Nitrokörper mit Wasser gekocht wurden, bis keine Öltröpfchen mehr übergingen. Der Rückstand lieferte, aus verdünntem Alkohol, dann aus Ligroin umkrystallisiert, 4,5 g (32 Proc. d. Th.) der reinen Azoxyverbindung. Lange, gelbe Nadeln, Schmelzp. 114° (korr.).

0,2148 g Subst.: 15,05 ccm N (20°, 754 korr. 736,5 mm). — 0,1074 g Subst.: 0,1137 g AgBr.

$C_{12}H_8ON_2Br$

Ber. N 7,87 Br 44,91 Gef. N 7,92 Br 45,05.

Als Nebenprodukte wurden einige g Anilin, sowie Bromnitrobenzol gefaßt, das bei der Dampfdestillation etwas Azokörper mitreißt. — Der wenig einheitliche Gang der Umsetzung hängt wohl auch damit zusammen, daß die o-Azoxy-Verbindung in Methanol weit löslicher ist, als das m- und besonders das p-Isomere, welches noch während der Reduktion größtenteils auskrystallisiert und sich der weiteren Umwandlung entzieht.

3,3'-Dibrom-azoxybenzol. Bei diesem Präparat ist es ratsam, etwa das Sechsfache der berechneten Mg-Menge anzuwenden. — 8,08 g m-Bromnitrobenzol, 300 ccm Methylalkohol, 8,76 g Magnesium. Die Reaktion wird anfangs durch Kühlen gemäßigt und zum Schlusse durch $1^1/_2$-stündiges Kochen zu Ende geführt. Das wie vorstehend isolierte Rohprodukt ist eine aus gelben Nadeln bestehende Krystallmasse (7,6 g, Schmelzp. z. B. 94°). Aus Alkohol krystallisiert: 5,0 g reine Substanz (= 70 Proc. d. Th.). Schmelzp. 113° (korr.).

0,2050 g Subst.: 14,01 ccm N (16°, 760 korr. 752 mm).

$C_{12}H_8ON_2Br_2$ Ber. N 7,87 Gef. N 7,99.

4,4'-Dibrom-azoxybenzol. 16,16 g p-Bromnitrobenzol wurden in 600 ccm warmem Methylalkohol gelöst. Alsbald nach Einführung von 5,84 g Magnesium, begannen lange, gelbe Nadeln auszukrystallisieren. Während der Reaktion ist darauf zu achten, daß das gelinde Kochen nicht aufhöre, da beim zeitweisen Erkalten Nitrokörper sich abscheiden kann. Verarbeitung des Reaktionsgemisches wie oben, doch ist es hier unnötig, nach Verschwinden des Metalls noch zu kochen, da p-Bromnitrobenzol unter allen untersuchten Verbindungen am glattesten den Azoxykörper ergibt. Rohprodukt 13,95 g (Schmelzpunkt z. B. 155°). In wenig heißem Benzol gelöst und durch Zusatz von Alkohol auskrystallisiert: 12,0 g reine Azoxyverbindung, vom Schmelzp. 176° (korr.). Ausbeute 84 Proc. Fast unlöslich in Methyl- und Äthylalkohol.

Digitized by Google

0,1922 g Subst.: 13,80 ccm N (21°, 746 korr. 734,5 mm). — 0,1078 g Subst.: 0,1148 g AgBr.

$C_{12}H_8ON_2Br_2$

Ber. N 7,87 Br 44,91 Gef. N 8,05 Br 45,31.

Amin, Hydroxylaminderivat, Azokörper sind in den Mutterlaugen nicht nachweisbar; bei manchen Versuchen ist eine Spur des Ausgangsmaterials noch anwesend.

2,2'-5,5'-Tetrabrom-axoxybenzol. 22,5 g 2,5-Dibrom-1-nitrobenzol, 600 ccm Methylalkohol, 11,7 g Magnesium. Eine vorübergehende, schöne Rotfärbung wird beobachtet. Aufarbeitung, wie geschildert, nur wird hier statt mit Salzsäure mit Essigsäure angesäuert. Dem Rohprodukt (16,1 g, Schmelzp. 80°) entzog kochendes Ligroin eine orangegelbe, ölige Substanz. Den Rückstand krystallisierten wir aus Benzol–Ligroin und erhielten hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 166° (korr.); Ausbeute 6,1 g, also 30 Proc. d. Th. Der Körper löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv carminroter Farbe, die mehrere Tage hindurch beständig ist.

0,2269 g Subst.: 10,82 ccm N (18°, 755 korr. 745 mm). — 0,1026 g Subst.: 0,1508 g AgBr.

$C_{12}H_6ON_2Br_4$

Ber. N 5,45 Br 62,22 Gef. N 5,48 Br 62,54.

In der Mutterlauge: Amin und Hydroxylaminderivat.

Gelegentlich der oben beschriebenen Versuche, wurde die durch das Magnesium abgespaltene und in den *Ion-Zustand übergeführte* Menge des *Halogens* bestimmt, um Einblick in diese Nebenreaktion zu erhalten. Bei der Reduktion von o-, m- und p-Chlornitrobenzol traten etwa 10, 6 und 4 Proc. des zu Beginn der Umsetzung vorhandenen Halogens von dem organischen Molekül aus. Die entsprechenden Zahlen sind für die Bromnitrobenzole: 22, 20 und 7 Proc., ferner für 2,5-Dibrom-nitrobenzol 21 Proc. Hierdurch werden die schlechten Ausbeuten an Halogen-azoxybenzol beim letzteren Körper, sowie bei der Umwandlung des o-Bromnitrobenzols erklärt.

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Universität Utrecht.]

(Eingelaufen am 26. Dezember 1928.)

Höhere Terpenverbindungen. XXXV.[1]) Über die Konstitution des Bisabolens;

von *L. Ruzicka* und *A. G. van Veen.*

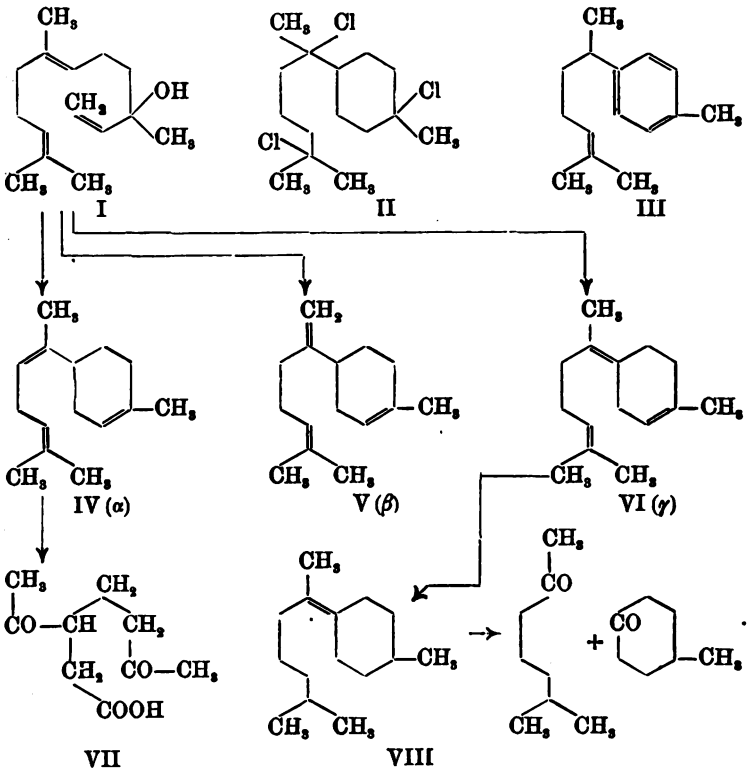
Auf Grund der synthetischen Bildung des Bisabolens bei gelinder Einwirkung von Säuren auf Nerolidol (I) konnte von dem einen von uns und Capato[2]) gezeigt werden, daß dieser sowohl als Naturverbindung wie auch als Übergangsstufe von den aliphatischen zu den bicyclischen Sesquiterpenen gleich wichtige Kohlenwasserstoff ein Kohlenstoffgerüst besitzt entsprechend den Formeln IV—VI. Das Kohlenstoffgerüst, wie auch die Lage der Ringdoppelbindung, die in allen drei Formeln dieselbe ist, wurde gefolgert auf Grund der analogen Umwandlung des Linalools in monocyclische Terpene. Die Bindungsart der äußersten Doppelbindung in der Seitenkette des Bisabolens wurde zunächst unverändert wie im Nerolidol angenommen. Über die Lage der dritten Doppelbindung, die in den drei Formeln IV—VI einen verschiedenen Platz einnimmt, war lediglich auf Grund von Analogie keine bestimmtere Annahme möglich; es mußte offen gelassen werden, ob nicht etwa die Bisabolene verschiedener natürlicher Herkunft und ebenso auch das aus dem krystallisierten Trichlorhydrat regenerierte Bisabolen vielleicht Gemische dieser drei als α-, β- und γ-Verbindung bezeichneten Kohlenwasserstoffe vorstellen. Charakteristisch für alle Bisabolene ist jedenfalls die Formel II des Trichlorhydrats, die sich durch Addition von Chlorwasserstoff an die drei verschiedenen Kohlenwasserstoffe der Formeln IV—VI ableitet.

So außerordentlich wahrscheinlich diese Formeln, be-

[1]) XXXIV. Mitt. Rec. 47, 370 (1928). [2]) Helv. 8, 259 (1925).

Digitized by Google

sonders die des Chlorhydrats, sein mögen, so war es doch wünschenswert, dieselben durch eine genauere Untersuchung des Bisabolens weiter zu stützen, sowie gleichzeitig zu versuchen, die Anwesenheit eines oder des anderen der drei hypothetischen Isomeren im Bisabolen nachzuweisen. Es war dabei noch zu bedenken, ob nicht etwa auch andere Isomere, die am äußersten Ende der Seitenkette „Limonenform" aufweisen könnten, anwesend seien.



Es wurde in dieser Absicht sowohl das durch fraktionierte Destillation des Opopanax-Öls gewonnene Bisabolen wie auch das aus dem Trichlorhydrat regenerierte in verschiedenen Richtungen untersucht. Es konnte in beiden Fällen gezeigt werden, daß ein großer Teil des Kohlen-

Digitized by Google

wasserstoffs aus der γ-Form (VI) besteht. Dafür sprechen folgende Befunde.

Bei der Ozonisation des natürlichen und des regenerierten Bisabolens in Tetrachlorkohlenstoff- wie auch in Eisessig-Lösung konnte in reichlicher Menge Aceton und Lävulinsäure nachgewiesen werden. Letztere Säure leitet sich wohl am einfachsten aus der Formel VI ab, könnte aber auch in einem etwas weitergehenden Abbau des Kohlenwasserstoffs IV oder V ihren Ursprung haben. Und daß bei der Ozonisation Produkte weiteren Abbaus gebildet werden, zeigt die Anwesenheit von Bernsteinsäure unter den Ozonidspaltprodukten sowohl des natürlichen wie des regenerierten Bisabolens.

Die Lage der mittleren Doppelbindung nach Formel VI konnte aber dann noch in ganz einwandfreier Weise bewiesen werden, ausgehend von einem partiell hydrierten Bisabolen. Semmler und Rosenberg[1]) erhielten durch Hydrierung des regenerierten Bisabolens in Eisessiglösung in Gegenwart von Platinschwarz ein Hexahydro-produkt. Wir untersuchten die Hydrierung des natürlichen Bisabolens aus Opopanax-Öl und fanden, daß man es in Eisessig durch Platinoxyd auch bis zur Hexahydrostufe hydrieren kann. Dagegen gelang uns in Cyclohexan-Lösung sowohl mit Platinschwarz wie mit Platinoxyd die Hydrierung, sogar in der Wärme, nur bis zum Tetrahydro-bisabolen. Gerade die semicyclische Lage der mittleren Doppelbindung zwischen zwei quartären Kohlenstoffatomen (nach VI) dürfte deren geringe Reaktionsfähigkeit am besten erklären. In den Formeln IV und V ist dagegen keine der Doppelbindungen durch eine Lage ausgezeichnet, die ein solches Verhalten verständlich machen würde. Daß dem Tetrahydro-bisabolen tatsächlich die Formel VIII zukommt, folgt aus dem Verlauf des Abbaus durch Ozon. Das dabei gebildete Ketongemisch (vgl. Formelntabelle) wurde zur einfacheren Aufklärung mit Bromlauge oxydiert. Aus dem Methyl-heptanon entstand dabei die wasserdampfflüchtige 2-Methyl-hexan-

[1]) B. 46, 769 (1913).

Digitized by Google

säure-(6) und aus dem 4-Methyl-cyclohexanon-(1) die 2-Methyl-adipinsäure.

Beim regenerierten Bisabolen wurde dann auch noch auf die Anwesenheit der α-Form (nach IV) geprüft. Der α-Kohlenwasserstoff besitzt weitgehende Ähnlichkeit mit Limonen und sollte bei der Ozonisation nach dem beim Limonen von Harries und Adam (vgl. exp. Teil) angegebenem Verfahren, Diacetyl-valeriansäure (VII) liefern. Die Säure konnte aber aus Bisabolen nicht erhalten werden, was darauf hinweist, daß die α-Form hier nur höchstens in geringer Menge beigemengt sein könnte.

Die Abwesenheit von Formaldehyd und Ameisensäure unter den Ozonidspaltprodukten des regenerierten sowie des natürlichen Bisabolens deutet ferner darauf hin, daß die Isomeren mit Methylengruppen, wie z. B. die β-Form (V) und die Kohlenwasserstoffe mit Limonenform am Ende der langen Seitenkette, jedenfalls nicht stark darin vertreten sein können.

In einer folgenden Abhandlung wird gezeigt[1]), daß auch das Bisabolen des Ingweröls aus der γ-Form besteht. Es muß die Untersuchung der Bisabolene anderer Herkunft zeigen, ob diese Form allgemein die häufigste oder bevorzugteste ist, was auf Grund der bisherigen Ergebnisse nicht ausgeschlossen erscheint. Es ist jedenfalls bemerkenswert, daß das Bisabolen als das verbreitetste monocyclische Sesquiterpen, in der Terpinolenform in der Natur vorkommt und auch aus dem Trichlorhydrat als solche wieder regeneriert wird. Bei den Terpenen spielt dagegen bekanntlich das Terpinolen weder als Naturverbindung noch als Bestandteil eines aus Chlorhydrat regenerierten Terpens eine wichtige Rolle.

Es sei noch das Verhalten des Bisabolens bei der Dehydrierung mit Schwefel erwähnt. Das isomere Zingiberen liefert dabei glatt Cadalin. Aus Bisabolen ließ sich dagegen weder mit 2 noch mit 3 Atomen Schwefel auch nur eine Spur eines Naphtalin-Kohlenwasserstoffs isolieren. Es

[1]) Vgl. S. 143.

Digitized by Google

ist dies bemerkenswert, da sich sowohl aus Zingiberen wie aus Bisabolen bei der Isomerisation mit starken Säuren hydrierte Naphtalin-Kohlenwasserstoffe bilden. Da sich Zingiberen vom Bisabolen nur durch die Lage der einen Doppelbindung, und zwar der beim Bisabolen semicyclisch gebundenen, unterscheidet[1]), so scheint also gerade diese Doppelbindung die Entstehung des Naphtalinringes aus Bisabolen zu verhindern. Es ist bekannt, daß semicyclische Doppelbindungen besonders dann leicht in den Ring wandern, wenn dadurch die Entstehung eines Benzolringes ermöglicht wird. Daher wurde das Dehydrierungsprodukt des Bisabolens auf die Anwesenheit von Benzolkohlenwasserstoff geprüft. Bei der Oxydation mit Chromsäure entstand tatsächlich Terephtalsäure und zwar in einer Ausbeute, die der bei der Oxydation des Benzolkohlenwasserstoffs mit dem gleichen Kohlenstoffgerüst nicht wesentlich nachsteht.[2]) Bisabolen selbst liefert dagegen bei der Oxydation mit Chromsäure unter den gleichen Bedingungen keine Terephtalsäure.

Bei der Dehydrierung des Bisabolens mit Selen nach der Methode von Diels wurde übrigens das gleiche Resultat erhalten. Selen, das nach den Resultaten von Diels, Gädke und Körding[3]) stark ringbildende Tendenz zeigt, vermag merkwürdigerweise dieselbe bei Bisabolen nicht zu betätigen.

Experimenteller Teil.

Dehydrierung des Bisabolens[4]) mit Schwefel.

a) *Mit 3 Atomen Schwefel.* 2 g Bisabolen (aus dem Trichlorhydrat regeniert) wurden mit 1 g Schwefel im Ölbade erhitzt. Bei etwa 220° trat deutliche Reaktion ein, die

[1]) Vgl. S. 143. [2]) Vgl. S. 147 und S. 155 (die folgende Abhandlung).
[3]) A. 459, 1 (1927).
[4]) Das Bisabolen wurde aus Opopanax-Öl der Firma Schimmel u. Co isoliert. Wegen der Arbeitsweise siehe Ruzicka und Capato, Helv. 8, 274 (1925). Die Konstanten der über Natrium destillierten Bisabolenfraktion vom Sdp. 130—135° (12 mm), die zu folgenden Versuchen verwendet wurde (wenn nicht besonders angegeben ist, daß dazu das aus dem Trichlorhydrat regenerierte Bisabolen diente) waren:

$$d_4^{15} = 0{,}875 \quad n_D^{20} = 1{,}493.$$

Digitized by Google

nach 30-stündigem Erhitzen, wobei die Temperatur bis auf 250° gesteigert wurde, beendigt war. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes wird neben einem geringen Vorlauf 0,5 g eines bei 130—160° (12 mm) siedenden schwach gelben Öls erhalten, das mit 0,15 g Pikrinsäure in alkoholischer Lösung kein Pikrat lieferte.

b) *Mit 2 Atomen Schwefel.* 10 g regeneriertes Bisabolen wurden mit 3 g Schwefel dehydriert und das erhaltene Destillat zweimal über Natrium destilliert. Neben 1,0 g eines bis zu 130° (12 mm) siedenden Vorlaufs, sieden 1,5 g bei 130—160° und schließlich noch 1,2 g bis 190°. In der Mittelfraktion konnte die Anwesenheit von Benzolkohlenwasserstoff (entstanden durch Dehydrierung des Sechsringes) wahrscheinlich gemacht werden durch das Resultat der Oxydation.

Die ganze Mittelfraktion wurde mit einer Lösung von 18 g Natriumbichromat und 23 g konz. Schwefelsäure in 60 ccm Wasser 24 Stunden gekocht. Die in der Kälte unlöslichen Krystalle wurden abgenutscht, in verdünnter Lauge gelöst, von abgeschiedenem Chromhydroxyd abfiltiert und dann wieder mit Salzsäure gefällt. Die so erhaltenen 0,3 g konnten durch Veresterung mit alkoholischer Schwefelsäure als Terephtalsäure identifiziert werden. Der Diäthylester schmolz bei 43° und gab mit dem entsprechenden Terephtalester gemischt keine Depression.

Um sicher zu sein, daß die Terephtalsäure nicht durch dehydrierende Oxydation aus unverändertem Bisabolen entstanden sein konnte, wurde Bisabolen in der gleichen Weise oxydiert, wobei jedoch keine Spur von Terephtalsäure nachgewiesen werden konnte.

Dehydrierung des Bisabolens mit Selen.

10 g regeneriertes Bisabolen werden mit 10 g Selen nach der Methode von Diels und Karstens[1]) erhitzt Bei 220° beginnt die Entwicklung von Selenwasserstoff. Die Temperatur wurde dann langsam bis auf 270° gesteigert und die Reaktion war nach etwa 30-stünd. Erhitzen beendigt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther ausgekocht

[1]) B. 60, 2323 (1927).

Digitized by Google

und bei 15 mm destilliert. Es sieden dabei 8 g zwischen 120—130° und 1 g bis 150°. Beide Fraktionen waren nur schwach gelblich gefärbt und gaben kein Pikrat. 3 g der Hauptfraktion wurden in der oben angegebenen Weise mit Bichromat und Schwefelsäure oxydiert, wobei 0,4 g Terephtalsäure entstanden. Der daraus hergestellte Diäthylester wurde durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert.

Ozonisation des natürlichen Bisabolens.

a) *In Tetrachlorkohlenstofflösung.* 20 g Bisabolen wurden in 250 g alkoholfreien Kohlenstofftetrachlorids, das durch mehrstündiges Kochen und Destillieren über Phosphorpentoxyd gereinigt wurde, bis zur Gesättigtheit gegen Brom ozonisiert, wobei sich das Ozonid gelatinös abscheidet. Das Lösungsmittel wurde darauf im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur abgesaugt und der Rückstand nach Zusatz von 15 ccm Wasser langsam auf 110° erhitzt. Nach 2-stünd. Einwirkung destillierte man einen kleinen Teil des Wassers ab unter Kühlung der Vorlage mit Kohlendioxyd-Äther. Dabei setzten sich an den Wandungen des Apparats in größerer Menge Krystalle von *Acetonperoxyd* (Schmelzp. 131°) ab. Das wäßrige Destillat gab beim Zusatz einer Lösung von salzsaurem p-Nitro-phenylhydrazin in reichlicher Menge das p-Nitro-phenylhydrazon des Acetons, das nach Schmelzp. 146° und Mischprobe identifiziert wurde. Mit Dimethyl-dihydroresorcin konnte dagegen keine Spur eines unlöslichen Reaktionsprodukts erhalten werden. Es wurde dann noch ein größerer Teil des Wassers von der Ozonid-Spaltung abdestilliert, worin mit negativem Erfolg auf Ameisensäure geprüft wurde.

b) *In Eisessiglösung.* 20 g Bisabolen wurden in 100 ccm Eisessig ozonisiert und dann zur Spaltung des Ozonids 2 Stunden auf 120° erhitzt. Nach dem Absaugen des Eisessigs im Vakuum bei etwa 60° wird der Rückstand in Äther aufgenommen und mit Sodalösung in saure und neutrale Bestandteile getrennt. Die 3,5 g der neutralen Spaltprodukte bestehen aus braunen Schmieren und wurden nicht weiter untersucht. Nach dem Ansäuern der Sodalösung mit Salzsäure werden die sauren Bestandteile im Extraktionsapparate mit Äther extrahiert und dann im Vakuum

Digitized by Google

fraktioniert. Die im Vakuum von 0,2 mm bei 110—130° siedenden tieferen Anteile waren fast völlig in Wasser löslich und gaben in reichlicher Menge das p-Nitro-phenyl-hydrazon der *Lävulinsäure* (Schmelzpunkt und Mischprobe 172°). Die nächstfolgende Fraktion von 1 g erstarrte zu einer Krystallmasse, die durch Verreiben mit Benzol gereinigt wurde und als *Bernsteinsäure* identifiziert werden konnte. Ein großer Teil der sauren Ozonid-Spaltprodukte blieb als nicht destillierbarer Rest im Kolben.

Ozonisation des regenerierten Bisabolens.

Die im vorhergehendem Kapitel unter a und b beschriebene Ozonisation wurde mit regeneriertem Bisabolen wiederholt und dabei wurde auch in quantitativer Beziehung dasselbe Resultat erhalten.

Ein weiterer Versuch wurde nach der Vorschrift von Harries und Adam[1]) ausgeführt. 12,7 g Bisabolen gelangten in 180 ccm Eisessig zur Ozonisation. Zur Ozonidlösung setzte man dann unter Eiskühlung eine Lösung von 10,8 g Chromsäure in 230 ccm Eisessig zu und ließ das Gemisch 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Das Oxydationsmittel war danach vollständig aufgebraucht. Der Eisessig wurde im Vakuum unter gelindem Erwärmen abgesaugt, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Äther erschöpfend extrahiert. Die erhaltenen 6,5 g, die aus einem bräunlichen Öl bestanden, wurden mit 25 ccm 3-proc. methylalkoholischer Schwefelsäure bei Zimmertemperatur eine Woche stehen gelassen. Nach dem Absaugen des Alkohols im Vakuum wurde in Äther aufgenommen, mit frisch gefälltem Bariumcarbonat neutralisiert und das Estergemisch im Vakuum destilliert. Die tiefer siedenden Anteile bestanden aus Lävulinester und Bernsteinsäureester. Die zwischen 115 bis 116° (1 mm) siedenden Anteile gaben mit Semicarbazid keine krystallisierten Produkte, womit die Abwesenheit von Diacetyl-valeriansäure unter den Ozonid-Spaltprodukten des Bisabolens bewiesen wurde.

[1]) C. D. Harries, Untersuchungen über das Ozon und seine Einwirkung auf organische Verbindungen, Seite 452. Berlin 1916.

Digitized by Google

Katalytische Hydrierung des natürlichen Bisabolens.

Hydriert man Bisabolen in Cyclohexanlösung einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwart von Platinschwarz, so werden glatt 2 Mol Wasserstoff aufgenommen, das erste Mol etwas schneller als das zweite. Eine weitergehende Hydrierung konnte auch bei Erwärmen oder Aktivieren des Katalysators mit Luft nicht bewirkt werden. Die gleiche, teilweise hydrierte Substanz wurde durch nochmaliges Destillieren gereinigt, konnte aber auch dann nicht unter den beschriebenen Umständen weiter reduziert werden. Das spez. Gew. war danach $d_4^{15} = 0{,}857$.

Auch in Gegenwart von Platinoxyd nach Adams in warmer Cyclohexanlösung werden nur 2 Mol Wasserstoff aufgenommen. Das erhaltene Produkt siedet bei etwa 125° (15 mm) und besitzt $d_4^{15} = 0{,}857$.

Erst beim Hydrieren dieses Tetrahydro-bisabolens in Eisessiglösung mit dem gleichen Platinoxydpräparat wird schon bei Zimmertemperatur ziemlich rasch auch das dritte Mol Wasserstoff absorbiert. Das so erhaltene *Hexahydro-bisabolen* siedet bei etwa 125° (15 mm) und besitzt $d_4^{15} = 0{,}828$ in Übereinstimmung mit den Angaben von Semmler und Rosenberg[1]), die bei dem durch Hydrierung mit Platinschwarz in Eisessiglösung hergestellten Hexahydro-bisabolen $d_{20} = 0{,}8244$ finden.

Das Tetrahydro-bisabolen entfärbt nur sehr langsam Brom in Schwefelkohlenstofflösung. Mit Tetranitromethan tritt in alkoholischer Lösung Gelbfärbung ein.

Ozonisation von Tetrahydro-bisabolen (aus natürlichem Bisabolen).

17 g Tetrahydro-bisabolen wurden in Kohlenstofftetrachlorid-Lösung unter Eiskühlung ozoniert, wobei zur Absättigung etwa die doppelte Zeit benötigt wurde, verglichen mit der Ozonisationsdauer einer normalen Doppelbindung. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgesaugt und der Rück-

[1]) B. 46, 769 (1913).

Digitized by Google

stand etwa 2 Stunden mit Wasser am Rückflußkühler gekocht. Die wäßrige Lösung wurde mit Natriumsulfat gesättigt und wiederholt mit Äther ausgezogen. Die erhaltenen 12 g neutraler Produkte wurden dreimal bei 12 mm fraktioniert, wonach man folgende Anteile gesondert auffing: 1. 70—80°, 2,9 g; 2. 100—125°, 2,9 g; 3. 125—140°, 1,9 g. Schon diese letzte Fraktion spaltet beim Destillieren Wasser ab und färbt sich dabei dunkel. Das gleiche ist der Fall bei den noch höher siedenden Anteilen. Weder die letzteren noch die Fraktion 3 geben krystallisierte Semicarbazone. Die Fraktion 2 ist beinahe geruchlos, destilliert fast unverändert über Natrium und besteht daher wahrscheinlich aus unverändertem Tetrahydro-bisabolen, dem vielleicht auch Hexahydro-produkt beigemengt sein kann.

Die Fraktion 1 besitzt den typischen Geruch der Ketone mit etwa 7—8 Kohlenstoffatomen. Zum Nachweis des darin vermuteten Methyl-heptanons und 4-Methyl-cyclohexanons wurde sie mit einer Lösung von je 30 g Natriumhydroxyd und Brom in 375 ccm Wasser einige Stunden bei Zimmertemperatur heftig geschüttelt. Das Neutrale wurde mit Äther ausgezogen, die alkalische Lösung mit Schwefeldioxyd gesättigt und mit Schwefelsäure angesäuert. Darauf wurden die flüchtigen Säuren mit Wasserdampf abdestilliert, und das nach Fettsäuren mittleren Molekulargewichts riechende Destillat erschöpfend mit Äther extrahiert. Die 0,6 g der erhaltenen flüssigen Säure wurden mit einem kleinen Überschuß Thionylchlorid einige Stunden gekocht und das überschüssige Thionylchlorid bei 0° im Vakuum abgesaugt. Den Rückstand versetzte man mit ätherischer Anilinlösung, zog das überschüssige Anilin mit verdünnter Salzsäure aus und schüttelte dann die ätherische Lösung 2 Tage mit 8-proc. Salzsäure zur Zerstörung des Thionylanilins. Nach dem Verdampfen des Äthers erwies sich das rohe Anilid als schwefelfrei; es siedet im Hochvakuum bei 140—150°, krystallisiert vollständig und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol bei 85°. Die Mischprobe mit dem gleichschmelzenden *Anilid* der *2-Methyl-hexansäure-(6)*, die durch Bromlauge-Oxydation von Methyl-

Digitized by Google

heptanon (gewonnen durch katalytische Hydrierung von Methyl-heptenon) erhalten war, zeigt keine Depression.

Der Rückstand von der obenerwähnten Wasserdampfdestillation wird im Extraktionsapparat mit Äther ausgezogen. Der dickflüssige Extrakt (0,4 g) siedet bei 190 bis 200° (12 mm), erstarrt vollständig, schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Aceton–Benzol bei 93—94° und gibt mit der gleichschmelzenden *2-Methyl-adipinsäure* gemischt keine Schmelzpunktsdepression. Mit letzterer Säure gemeinsam zeigt das Präparat die charakteristische Eigenschaft, daß die wiedererstarrte Schmelze etwa 10° tiefer schmilzt.

Höhere Terpenverbindungen. XXXVI.[1] Über die Konstitution des Zingiberens;

von *L. Ruzicka* und *A. G. van Veen.*

Nachdem es gelungen war, die Konstitution des Bisabolens aufzuklären[1]), schien es uns aus mehrfachen Gründen wichtig zu sein, auch die des Zingiberens kennen zu lernen. Das Zingiberen ist in der Natur nicht so verbreitet wie Bisabolen; denn während man Bisabolen in einer ganzen Reihe von ätherischen Ölen beobachtet hat, konnte man das Zingiberen bisher nur im Ingweröl[2]) und im Öl aus den Rhizomen von Curcuma Zedoaria[3]) nachweisen. Es mag aber dennoch möglich sein, daß das Vorkommen des Zingiberens nicht so beschränkt ist, da dessen Nachweis in Gemischen mit anderen Sesquiterpenen nicht sehr leicht sein dürfte. Während man nämlich das Bisabolen auch in größerer Verdünnung neben anderen Sesquiterpenen ver-

[1]) XXXV. Mitteilung A. 468, 133 (1929).
[2]) v. Soden u. Rojahn, Pharm. Ztg. 45, 414 (1900).
[3]) Rao, Shintre u. Simonsen, C. 1928, II, 499.

Digitized by Google

hältnismäßig leicht als Trichlorhydrat nachweisen kann, bildet sich beim Behandeln des Zingiberens mit Eisessig—Chlorwasserstoff in kleiner Menge das Dichlorhydrat des durch Cyclisierung aus dem monocyclischen Kohlenwasserstoff entstandenen bicyclischen Iso-zingiberens.[1])

Um zu sehen, ob sich nicht vielleicht doch unter ganz gelinden Reaktionsbedingungen aus Zingiberen ein krystallisiertes Trichlorhydrat herstellen ließe, untersuchten wir die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffs in Abwesenheit von Feuchtigkeit. Man bekam so tatsächlich eine gewisse Menge eines festen Trichlorhydrates, das sich aber nach der Mischprobe als identisch mit dem des Bisabolens erwies. Nach den Untersuchungen von Semmler und Becker[2]), die die leichte Hydrierbarkeit des Zingiberens mit Natrium und Alkohol zu Dihydro-zingiberen feststellten, erscheint im Zingiberen die Anwesenheit einer aliphatischen konjugierten Doppelbindung als außerordentlich wahrscheinlich. Aus der Formel des Bisabolens läßt sich nun kein Trichlorhydrat ableiten, das sich in eine direkte Beziehung bringen ließe zu einem mit Bisabolen isomeren Kohlenwasserstoff mit aliphatischer konjugierter Doppelbindung. Es war daher ausgeschlossen, daß sich das aus dem rohen Zingiberen erhaltene Bisabolentrichlorhydrat wirklich aus dem Zingiberen selbst, also einem Kohlenwasserstoff mit konjugierter aliphatischer Doppelbindung, hätte bilden können. Man mußte vielmehr annehmen, daß im Ingweröl neben Zingiberen auch Bisabolen enthalten ist.

Diese Tatsache bildete natürlich eine Erschwerung bei der Konstitutionsaufklärung des Zingiberens und war bestimmend für die Auswahl der zu befolgenden Arbeitsmethoden. Wenn das Bisabolen des Ingweröls die gleiche Konstitution besäße wie die zwei Bisabolene anderer Herkunft, die wir untersucht hatten, so ergäbe sich für die Konstitutionsaufklärung des Zingiberens die Richtschnur, zu versuchen,

[1]) Vgl. dazu besonders Semmler u. Becker, B. 46, 1814 (1913).
[2]) A. a. O.

Digitized by Google

ob sich nicht aus dem Gemisch der Abbauprodukte, entstanden aus dem Sesquiterpengemisch des Ingweröls, auch solche isolieren lassen, die sich nicht vom Bisabolen ableiten können. Man mußte dabei natürlich auch noch an die aus den anderen möglichen Formen des Bisabolens (der α- und β-Form[1]) abzuleitenden Abbauprodukte denken.

Zunächst wurde die Einwirkung von Ozon auf das Gemisch der beiden Sesquiterpene untersucht. Dabei erhielt man unter verschiedenen Bedingungen ausschließlich die Abbauprodukte des γ-Bisabolens (II): *Aceton*, *Lävulinsäure* und *Bernsteinsäure*. Die Ausbeuten an diesen Produkten sind relativ beträchtlich, die der Lävulinsäure und Bernsteinsäure lassen eine etwa 20—30 Proc. betragende Beimengung von Bisabolen im Sesquiterpengemisch vermuten. Die Menge des erhaltenen Acetons ist dagegen so beträchtlich, daß dessen gleichzeitige Bildung aus Bisabolen und Zingiberen in Betracht gezogen werden mußte. Man konnte übrigens noch aus einem anderen Grunde ziemlich sicher sein, daß der Gehalt des Gemisches an Bisabolen nicht höher sein dürfte als der angegebene, da sich sonst die Bildung des „analysenreinen" Dihydro-zingiberens nicht gut erklären ließe. Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol bleibt das Bisabolen natürlich unverändert und müßte bei Anwesenheit in einem höheren Prozentsatze merklicher die Konstanten und Analysenwerte des Dihydro-zingiberens beeinflussen.

In der vorhergehenden Abhandlung wurde gezeigt, daß bei der katalytischen Hydrierung des Bisabolens in neutralen Lösungsmitteln leicht ein Tetrahydroderivat erhalten werden kann, das noch die semicyclische Doppelbindung des γ-Bisabolens enthält. Es wurde daher, zur weiteren Sicherstellung der Anwesenheit dieser Form des Bisabolens im Ingweröl, das in neutraler Lösung hergestellte Hydrierungsprodukt des Sesquiterpengemisches ozonisiert. Aus dem dabei erhaltenen neutralen Spaltprodukt des Ozonids ließ sich das Semicarbazon des Methyl-heptanons isolieren,

[1]) Vgl. die Formeln A. 468, 134 (1929).

Digitized by Google

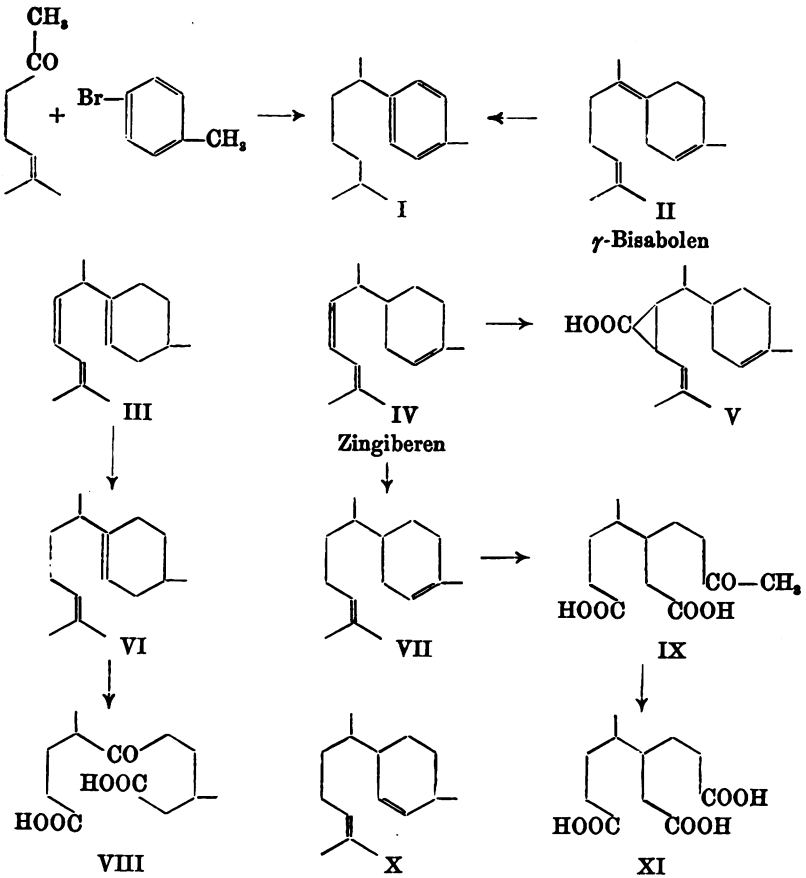
das tatsächlich aus dem Tetrahydro-bisabolen entstanden sein kann. Die unten angegebene Konstitutionsformel des Zingiberens zeigt übrigens, daß sich das erwähnte Keton nicht aus diesem Kohlenwasserstoff ableiten läßt.

Für eine weitere Entscheidung wurde die Dehydrierung herangezogen. Das Bisabolen liefert weder mit Schwefel noch mit Selen einen Naphtalin-Kohlenwasserstoff[1]), das Zingiberen gibt dagegen beim Erhitzen mit Schwefel reichlich Cadalin.[2]) Unter der Voraussetzung, daß bei der Dehydrierung mit Schwefel keine Umlagerung stattfindet, kann man das Kohlenstoffgerüst des Zingiberens ableiten durch Öffnung eines der Cadalinringe. Um zu entscheiden, welcher der Cadalinringe beim Zingiberen vorhanden ist, wurde die katalytische Dehydrierung des Hexahydro-zingiberens durch Palladium untersucht. Es wurde dazu das Hydroprodukt genommen, um die Bildung bicyclischer Isomerer, die bei der Dehydrierung des Zingiberens vielleicht entstehen könnten, möglichst zu vermeiden. Es war natürlich ein klares Resultat nur dann zu erwarten, wenn das Dehydrierungsprodukt aus Zingiberen von dem aus Bisabolen verschieden gewesen wäre. Darüber sollte die Oxydation des Dehydrierungsproduktes mit Chromsäure Auskunft geben. Es wurde dabei jedoch *Terephtalsäure* erhalten, also das vom dehydrierten Bisabolen sich ableitende Oxydationsprodukt. Die Ausbeute an Terephtalsäure war zwar deutlich größer, als bei deren alleiniger Bildung aus Bisabolen zu erwarten gewesen wäre. Da man nebenbei keine Spur einer Benzol-tricarbonsäure oder Tetracarbonsäure nachweisen konnte, die sich aus einem dehydrierten Zingiberen bilden müßten, wenn darin der p-Cymolring des Cadalins anwesend wäre, so gewann dadurch die zweite Möglichkeit an Wahrscheinlichkeit, nämlich die Identität des Kohlenstoffgerüstes bei Bisabolen und Zingiberen.

Um dieses Resultat auf eine etwas sicherere Grundlage zu stellen, war es von Interesse, die Ausbeute bei der Oxydation des dem Bisabolen zugrunde liegenden Benzolkohlenwasserstoffs, des 2-Methyl-6-(p-tolyl)-heptans (Formel I),

[1]) Vgl. A. 468, 137 (1929). [2]) Helv. 5, 345 (1922).

Digitized by Google



kennen zu lernen. Dieser Kohlenwasserstoff wurde durch Umsetzung der Grignardschen Verbindung aus p-Bromtoluol mit Methylheptenon, Wasserabspaltung und katalytische Hydrierung der zwei aliphatischen Doppelbindungen gewonnen. Die Ausbeute an Terephtalsäure bei der Oxydation dieses synthetischen Kohlenwasserstoffs mit Chromsäure war ungefähr dieselbe wie beim Dehydrierungsprodukt des Gemisches von hydriertem Zingiberen und Bisabolen (etwa 30 Gewichtsproc.).

Bei Voraussetzung des Bisabolen-Kohlenstoffgerüstes für Zingiberen müßte auf Grund der vermuteten Aceton-

Digitized by Google

bildung bei der Ozonisation des letzteren die Lage der aliphatischen konjugierten Doppelbindung entsprechend den Formeln III und IV angenommen werden. Da es bekannt ist, daß sich *Diazoessigester* relativ leicht an konjugierte aliphatische Doppelbindungen anlagert[1]) und wir ferner feststellen konnten, daß Bisabolen mit Diazoessigester nicht reagiert, ließen wir dieses Reagens auf das Sesquiterpengemisch des Ingweröls einwirken in der Hoffnung, so ein Derivat des Zingiberens zu erhalten, das sich leicht von Bisabolen trennen ließe und willkommen wäre für die Konstitutionsaufklärung. Man erhielt dabei tatsächlich einen Ester vom erwarteten Siedepunkt, der nach Verseifung die Isolierung der analysenreinen Säure der Zusammensetzung entsprechend der Formel V erlaubte. Bei der Ozonisation derselben konnte sehr viel Aceton erhalten werden. Die höhermolekularen Abbauprodukte waren jedoch flüssig und ließen sich auch nicht nach der Veresterung unzersetzt destillieren, so daß sie für die Konstitutionsaufklärung des Zingiberens nicht verwertet werden konnten. Die Bildung des Acetons war aber immerhin eine wertvolle Bestätigung unserer Annahme der Bildung dieses Ketons bei der Ozonisation des Zingiberens.

Der Ester aus Zingiberen und Diazoessigester erlaubte dann auch noch die angenommene Interpretation der Bildung der Terephtalsäure bei der Oxydation des Dehydrierungsproduktes des hydrierten Sesquiterpengemisches des Ingweröls zu rechtfertigen. Wir setzten auf Grund der erhaltenen relativ hohen Ausbeute voraus, daß die Terephtalsäure auch aus Zingiberen entstanden sein sollte, was folgendermaßen bestätigt werden konnte. Wir haben den Ester V zunächst katalytisch hydriert und dann nach der Methode von Diels mit Selen dehydriert. Bei der Oxydation des Dehydrierungsproduktes mit Chromsäure wurde wieder Terephtalsäure isoliert, wonach kein Zweifel mehr darüber bestehen kann, daß das Zingiberen ein 1,4-substituiertes Cyclohexanderivat sein muß.

[1]) Vgl. besonders Staudinger, Muntwyler, Ruzicka u. Seibt, Helv. 7, 390 (1924).

Digitized by Google

Es blieb jetzt noch als letzte Aufgabe übrig, die Lage der dritten Doppelbindung zu bestimmen, die sicher im Ringe liegen mußte (entsprechend den Formeln VI, VII oder X). Da sich bei der Ozonisation des Zingiberens selbst, wie schon oben erwähnt wurde, keine höhermolekularen Spaltprodukte rein herausholen und charakterisieren ließen, untersuchten wir die Einwirkung von Ozon auf Dihydrozingiberen. Es war anzunehmen, daß nach Aufhebung der konjugierten Doppelbindung, die ja allgemein ein Hindernis für eine glatte Ozonisation bildet, eher charakterisierbare Spaltprodukte entstehen würden. Zunächst wurde Dihydro-zingiberen in Eisessiglösung ozonisiert und das Ozonid mit Chromsäure weiter oxydiert. Aber auch bei dieser Methode waren die höhermolekularen Produkte nicht rein zu erhalten: man konnte nur *Aceton*, *Bernsteinsäure* und *Lävulinsäure* nachweisen. Ein besseres Resultat konnte dagegen erzielt werden bei Oxydation des Ozonids in Acetonlösung mit Kaliumpermanganat. Das Oxydationsprodukt wurde mit methylalkoholischer Schwefelsäure verestert und lieferte bei der fraktionierten Destillation als Hauptprodukt einen Ester der Zusammensetzung $C_{14}H_{24}O_5$, der auf Grund der Methoxylbestimmung einen Diester darstellt, sich also von der Säure $C_{12}H_{20}O_5$ ableitet. Dadurch scheidet die Formel X für Dihydro-zingiberen aus, da sich sonst nach obiger Methode eine Tricarbonsäure $C_{12}H_{20}O_6$ hätte bilden müssen. Von den noch übrig bleibenden zwei Möglichkeiten (VI und VII) konnte durch Oxydation der Dicarbonsäure mit Bromlauge die erstere ausgeschaltet werden. Das dabei erhaltene Reaktionsprodukt wurde wieder verestert und bei der fraktionierten Destillation der Ester $C_{14}H_{24}O_6$ isoliert, der sich bei der Methoxylbestimmung als ein Triester erwies und demnach von der Tricarbonsäure $C_{11}H_{18}O_6$ abzuleiten ist. Daraus folgt zunächst, daß die Dicarbonsäure $C_{12}H_{20}O_5$ eine Methyl-ketodicarbonsäure war. Die von der Dihydro-zingiberen-Formel VI zu erwartende Ketodicarbonsäure VIII würde dagegen bei der Oxydation mit Bromlauge ein Gemisch zweier einfacher Dicarbonsäuren liefern. Es ergeben sich so für die er-

Digitized by Google

haltenen Abbauprodukte eindeutig die Formeln IX und XI, für Dihydro-zingiberen die Formel VII und für Zingiberen[1]) selbst Formel IV.

Da bei verschiedenen der befolgten Abbaumethoden außer den hier angeführten und diskutierten Produkten noch mehr oder weniger nicht charakterisierbare Nebenprodukte gebildet wurden, so muß man es offen lassen, ob nicht im Ingweröl außer Bisabolen und Zingiberen auch noch andere Kohlenwasserstoffe in kleineren Mengen anwesend seien. Verbindungen mit Methylengruppen dürften dabei jedenfalls keine besondere Rolle spielen, wenn man wenigstens aus der Abwesenheit von Formaldehyd unter den Ozonspaltprodukten diese Schlußfolgerung ziehen darf.

Zum Schlusse sei noch mit einigen Worten auf das Verhalten des Bisabolens und Zingiberens bei den zwei klassischen Cyclisierungsmethoden hingewiesen.

Es ist bemerkenswert, daß Bisabolen weder mit Schwefel noch mit Selen Cadalin liefert, während bei Zingiberen diese Cyclisierung mit Leichtigkeit vor sich geht. Wir ließen ferner auf Dihydro-zingiberen Schwefel einwirken und konnten auch dabei, obwohl in geringerer Ausbeute als aus Zingiberen selbst, Cadalin nachweisen. Man sieht also deutlich, daß die mittlere (semicyclische) Doppelbindung des Bisabolens die Cadalinbildung hindert.

Aber auch bei der zweiten bekannten Cyclisierungs-Reaktion, bei der Einwirkung starker Säuren, wird Zingiberen viel leichter zu einem hydrierten Naphtalinkohlenwasserstoff (Iso-zingiberen) kondensiert. Während man Bisabolen erst durch stundenlanges Kochen mit starker Ameisensäure oder alkoholischer Schwefelsäure einigermaßen vollständig in ein Gemisch von Hexahydro-cadalinen überführen kann, findet die Bildung des Iso-zingiberens schon bei 60° durch Einwirkung von Eisessig-Schwefelsäure statt. Wir werden in einer späteren Mitteilung

[1]) Auf die von Semmler und Becker diskutierte Konstitutionsformel für Zingiberen braucht in diesem Zusammenhange nicht näher eingegangen zu werden, da sie nur ein experimentell nicht gestütztes Schema darstellt.

Digitized by Google

nochmals auf diese beiden Cyclisierungsreaktionen zurückkommen. Es ist dabei nicht nur von Interesse, die Lage der Kohlenstoffdoppelbindungen im hydrierten Cadalingerüst kennen zu lernen, sondern auch die sterische Konfiguration des Dekalinringes bei diesen synthetischen Sesquiterpenen zu bestimmen.

Experimenteller Teil.

Nachweis von Bisabolen im rohen Zingiberen.

Ausgegangen wurde vom Ingweröl der Firma Schimmel & Co. Die Rohfraktion vom Siedep. 125—135° (12 mm) aus 1 Kilo Öl wurde zweimal über Natrium destilliert, wonach man 550 g Sesquiterpen vom Siedep. 128—130° (12 mm) erhielt. $d_4^{17} = 0{,}874$ und $n_D^{20} = 1{,}4975$, sowie $\alpha_D = -59°5'$ stimmen mit den Angaben der Literatur überein.

50 g dieses Zingiberens wurden in 500 ccm absolutem Äther gelöst und unter Eiskühlung mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt. Nach mehrtägigem Stehen im Eiskeller wurde das Lösungsmittel abgesaugt und das zurückbleibende Öl in absolutem Alkohol aufgenommen. Nach wochenlangem Stehen scheiden sich aus der Lösung Krystalle in bei verschiedenen Versuchen wechselnden Mengen ab, die nach einmaligem Umkrystallisieren bei 79° und nach mehrmaligem schließlich bei 82° schmelzen. Mit zwei Präparaten von *Bisabolen-trichlorhydrat*, die aus ostindischem Sandelholz-Öl sowie aus Opopanax-Öl bereitet waren und den gleichen Schmelzpunkt aufweisen, gibt das Produkt keine Schmelzpunktsdepression.

5,030, 5.089 mg Subst.: 10,615, 10,760 mg CO_2, 3,86, 3,96 mg H_2O, — 3,081 mg Subst.: 1,037 mg Cl (als AgCl).

$C_{15}H_{27}Cl_3$	Ber.	C 57,38	H 8,67	Cl 33,95
	Gef.	„ 57,61, 57,59	„ 8,59, 8,52	„ 33,63.

Achtet man bei der Herstellung des Chlorhydrats nicht peinlich auf den Ausschluß von Feuchtigkeit, so bildet sich nebenbei das bekannte Iso-zingiberen-dichlorhydrat vom Schmelzp. 168°, das bekanntlich bei der Einwirkung von Eisessig–Chlorwasserstoff auf Zingiberen als das alleinige feste Produkt entsteht.

Unser Zingiberen lieferte übrigens nach der Vorschrift von Semmler und Becker[1]) beim Behandeln mit Eis-

[1]) A. a. O.

Digitized by Google

essig-Schwefelsäure *Isozingiberen* vom Siedep. 130—135° (14 mm), $d_4^{15} = 0.910$, $n_D^{20} = 1{,}506$, das in absolutem Äther mit Chlorwasserstoff in der oben beschriebenen Weise behandelt das Dichlorhydrat vom Schmelzp. 168° liefert.

Mit Brom konnte aus Zingiberen, entsprechend den älteren Literaturangaben, auch bei vorsichtigem Arbeiten kein krystallisiertes Reaktionsprodukt erhalten werden.

Ozonisation des rohen (Bisabolen enthaltenden) Zingiberens.[1])

20 g Zingiberen wurden in 200 g alkoholfreien Kohlenstofftetrachlorids unter Eiskühlung ozoniert, wobei mit etwa 5-proc. Ozon gearbeitet wurde und die Lösung in 48 Stunden gegen Brom gesättigt war. Das Ozonid wird größtenteils als zähe Masse abgeschieden. Das Lösungsmittel wird bei Zimmertemperatur im Vakuum möglichst vollständig abgesaugt, 40 ccm Wasser zugesetzt, langsam auf 105° erwärmt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Darauf werden 1—2 ccm unter starker Kühlung der Vorlage abdestilliert. Die Wände des Apparates beschlagen sich dabei, wie auch schon beim Spalten des Ozonids, mit Krystallen von *Acetonperoxyd* vom Schmelzp. 132°.

Das wäßrige Destillat gibt beim Zufügen einer wäßrigen Lösung von salzsaurem p-Nitrophenyl-hydrazin reichlich Krystalle des entsprechenden Hydrazons von Aceton (Schmelzpunkt und Mischprobe 148°). Bei drei verschiedenen derart durchgeführten Ozonisationen wurde nur in einem Falle eine minimale Spur von Formaldehyd als Dimedonverbindung nachgewiesen (Schmelzp. 180°). Das Wasser von der Ozonidspaltung wurde darauf vollständig im Vakuum abgesaugt und zum Rückstand noch 3 mal etwas Wasser zugesetzt und jedesmal vollständig verdampft. Das vereinigte Kon-

[1]) Wir haben weiter im experimentellen Teil die Bezeichnung „Zingiberen" für das eigentlich vorliegende Gemisch von Zingiberen und Bisabolen der Einfachheit halber beibehalten. Nur beim Reaktionsprodukt von Zingiberen mit Diazoessigester hat man es mit einem praktisch reinen Zingiberen-Derivat zu tun.

Digitized by Google

densat wurde mit negativem Erfolge auf Ameisensäure geprüft (Erhitzen mit Quecksilberoxyd).

Da man unter den Spaltungsprodukten des einmal ozonisierten Zingiberens infolge des Vorhandenseins einer konjugierten Doppelbindung auch Produkte unvollständigen Abbaus vermuten konnte, so wurde das Gemisch der oben erhaltenen Spaltprodukte nach dem vollständigen Absaugen des Wassers nochmals in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und von neuem ozoniert. Diesmal wurde die Spaltung des Ozonids durch Erhitzen der Lösung mit Wasser und Abdampfen des Lösungsmittels bewerkstelligt. Man erhält dabei schließlich eine klare wäßrige Lösung, die mit Soda alkalisch gemacht wurde. Durch Extrahieren im Extraktionsapparate mit Äther werden die neutralen Produkte ausgezogen, die wieder in Wasser leicht löslich waren und ein festes p-Nitrophenylhydrazon gaben, das aber rasch verschmierte. Die Sodalösung wurde mit Salzsäure angesäuert und erschöpfend mit Äther extrahiert. Von den so erhaltenen 10 g flüssiger saurer Produkte war kaum die Hälfte im Hochvakuum destillierbar. 1,1 g sotten von 100° bis 120°, waren in Wasser leicht löslich und lieferten in guter Ausbeute das p-Nitrophenylhydrazon der *Lävulinsäure*, das nach zweimaligem Umkrystallisieren bei 171° schmilzt und durch Mischprobe identifiziert wurde. Die nächst höhere Fraktion vom Siedep. 150—185° erstarrte größtenteils und lieferte nach dem Umkrystallisieren reichlich reine *Bernsteinsäure*. Aus einem geringen Nachlauf konnte kein krystallisiertes p-Nitrophenylhydrazon erhalten werden.

Auch beim Ozonisieren des Zingiberens in Eisessiglösung konnte Lävulinsäure und Bernsteinsäure gewonnen werden.

Darstellung und katalytische Dehydrierung des Hexahydro-zingiberens (gemischt mit Hexahydrobisabolen).

Da die katalytische Hydrierung des Zingiberens, wohl infolge der Anwesenheit von Bisabolen, in neutralen Lösungsmitteln nur unvollständig verläuft[1]), so wurde zur Gewinnung des Hexahydro-produkts in Eisessiglösung gearbeitet. Übrigens haben auch Semmler und Becker (a. a. O.) Hexahydro-zingiberen auf diese Weise bereitet. Die Konstanten eines so hergestellten Hydrierungsprodukts waren $d_4^{20} = 0{,}829$ und $n_D^{20} = 1{,}4567$, während Semmler und Becker die Werte 0,8264 und 1,4560 angeben.

Die Dehydrierung wurde nach den Angaben von Zelinsky und Turowa-Pollak[2]) durchgeführt, auch die

[1]) Vgl. darüber voransteh. Mitt. S. 141.

[2]) B. 58, 1298 (1925); 59, 156 (1926).

Digitized by Google

Bereitung der als Katalysator benützten Palladiumkohle geschah nach der gleichen Vorschrift. Nur die Länge der Rohrfüllung wurde etwas kürzer (35 cm) genommen. Als optimale Dehydrierungstemperatur fanden wir 345—360°. Nachdem der Apparat mit Wasserstoff gefüllt war, wird mit dem Erhitzen begonnen und gleichzeitig auf etwa 10 mm evakuiert. Die Geschwindigkeit der Substanzzugabe war ein Tropfen pro Minute, wobei man darauf achten muß, daß die Flüssigkeit nicht mit dem Katalysator in Berührung kommt. Nach einmaligem Überleiten war die Dichte des Hexahydro-zingiberens gestiegen auf $d_4^{15} = 0{,}843$ und nach dreimaligem auf 0,884. Die ganz hellblaue Färbung des Dehydrierungsprodukts verschwindet beim Destillieren. Mit dem gleichen Katalysator konnten wir nur eine Dehydrierungsoperation vollständig ausführen: auch gelang es uns nicht, ihn nach der Vorschrift von Zelinsky durch Erhitzen in einem Sauerstoffstrom zu aktivieren. Nach der Analyse scheint das erhaltene Dehydrierungsprodukt noch etwas kohlenstoffreicher zu sein als dem 2-Methyl-6-(p-tolyl)-heptan (d. h. $C_{15}H_{24}$) entsprechen würde. Siedepunkt etwa 135° (12 mm).

4,529, 5,170 mg Subst.: 14,730, 16,820 mg CO_2, 4,69, 5,28 mg H_2O.

$C_{15}H_{24}$	Ber.	C 88,2	H 11,8
$C_{15}H_{22}$	„	„ 89,1	„ 10,9
	Gef.	„ 88,73, 88,75	„ 11,47, 11,43.

Oxydation. Diese wurde nach der unten beim synthetischen Benzolkohlenwasserstoff beschriebenen Methode mit Chromsäure durchgeführt. 0,60 g des dehydrierten Kohlenwasserstoffs von obigen Eigenschaften gaben so 0,21 g in Wasser unlöslicher Säure. Beim Extrahieren der wäßrigen Lösung des Oxydationsprodukts mit Äther konnte noch etwas *Terephtalsäure* gewonnen werden, da sie sich aus der konzentrierten ätherischen Lösung abscheidet. Im ätherlöslichen Extrakt war neben öligen Produkten nur *Oxalsäure* und *Essigsäure* nachzuweisen. Die Terephtalsäure wurde durch Schmelzpunkt und Mischprobe des Diäthylesters identifiziert.

Digitized by Google

Synthese des 2-Methyl-6-(p-tolyl)-heptans.

64 g p-Bromtoluol werden mit 10 g Magnesium und 200 ccm Äther in die Grignardsche Verbindung übergeführt. Dazu wird unter Kühlung mit Kältemischung eine ätherische Lösung von 50 g Methylheptenon zugetropft. Nach 24stündigem Stehen wurde aufgearbeitet. Beim Destillieren gewinnt man die Hälfte des angewandten Methylheptenons zurück, was auch der Fall war bei einem Versuch, wo das Reaktionsgemisch noch einige Stunden am Rückfluß gekocht war. 45 g des Reaktionsproduktes sotten bei 140—155° (15 mm) und bestehen nach der Analyse aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoff und Alkohol. Da sich für die Wasserabspaltung bei einer Vorprobe Ameisensäure als nicht geeignet erwies, wurde die Hauptmenge 1 Stunde mit 60 g wasserfreien gepulverten Kaliumbisulfats auf 200° erhitzt. Nach 2maligem Destillieren des Umsetzungsprodukts über Natrium siedet es in der Hauptsache zwischen 145—150° (15 mm).

Der so erhaltene zweifach ungesättigte Kohlenwasserstoff wurde in Cyclohexanlösungen in Gegenwart von Platinschwarz katalytisch hydriert, wobei rasch 2 Mol Wasserstoff aufgenommen wurden.

Siedep. 135—136° (15 mm). $d_4^{15} = 0{,}8524$, $n_D^{16} = 1{,}4832$, $M_D C_{15}H_{24}$ ber. = 68,86, gef. = 68,44.

0,0868, 0,0878 g Subst.: 0,2810, 0,2832 g CO_2, 0,0920, 0,0952 g H_2O.

$C_{15}H_{24}$	Ber.	C 88,23		H 11,77
	Gef.	„ 88,29	87,97	„ 11,80, 11,86.

Oxydation. Es gelang nicht, aus dem gesättigten Kohlenwasserstoff nach der von Wallach[1]) beim Cymol gegebenen Vorschrift mit Kaliumpermanganat ein charakterisierbares Reaktionsprodukt zu erhalten. Auch beim Zusatz von Alkali bei der Oxydation mit wäßrigem Kaliumpermanganat in der Hitze wird neben unverändertem Kohlenwasserstoff nur ein Gemisch nicht trennbarer Oxydationsprodukte erhalten.

[1]) A. **264**, 10 (1891).

Digitized by Google

Viel glatter geht dagegen die Oxydation mit Chromsäure. 2 g des Kohlenwasserstoffs wurden mit einer Lösung von 23 ccm konz. Schwefelsäure und 18 g Chromtrioxyd in 60 ccm Wasser 2 Tage zum schwachen Kochen erhitzt. Nach dem Verdünnen mit etwas Wasser wird filtriert, die öldurchtränkte Krystallmasse mit wenig Äther gewaschen und das gelöste Öl nochmals in der gleichen Weise oxydiert. Schließlich wird das krystallisierte Oxydationsprodukt in Lauge gelöst, von Chromhydroxyd abfiltriert, mit Salzsäure angesäuert und wieder filtriert. Die erhaltenen 0,7—0,9 g roher Terephtalsäure wurden durch Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure verestert und der Ester durch Schmelzpunkt und Mischprobe 44° mit Terephtalsäure-äthylester identifiziert.

Ozonisation des partiell hydrierten Gemisches von Zingiberen und Bisabolen.

Hydriert man Zingiberen in Essigesterlösung in Gegenwart von Platinschwarz bei Zimmertemperatur, so werden 2 Mol Wasserstoff rasch aufgenommen. Beim Aufarbeiten erhielt man folgendes Produkt:

Siedep. 130—135° (18 mm), $d_4^{15} = 0{,}842$, $n_D^{20} = 1{,}463$.

M_D ber. $C_{15}H_{28}$ $|_1^-$ = 68,75 Gef. = 68,68.

Die Konstanten stimmen also auf ein Tetrahydroderivat.

20 g des so gewonnenen Kohlenwasserstoffgemisches wurden in Kohlenstofftetrachlorid-Lösung unter Eiskühlung ozonisiert. Nachdem die Flüssigkeit kein Brom mehr entfärbte, wurde das Ozonid durch Zusatz von Wasser, Abdestillieren des Lösungsmittels und Erhitzen am Rückfluß auf 105° gespalten. Die Lösung wird durch Zusatz von Soda alkalisch gemacht und zur Gewinnung der neutralen Produkte mit Äther extrahiert. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure extrahierte man auch die sauren Spaltprodukte. Letztere sieden sehr unscharf und lieferten kein festes Semicarbazon. Die 4 g betragenden neutralen Produkte wurden zweimal im Vakuum fraktioniert. Nur die tiefste Fraktion (1,1 g) vom Siedep. 83—100° (25 mm) gab ein kry-

Digitized by Google

stallisiertes Semicarbazon. Die Hauptmenge sott unscharf von 110—160° (0,2 mm) und lieferte mit Semicarbazid ein amorphes Umsetzungsprodukt. Das Semicarbazon der ersten Fraktion schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 154°.

4,929, 4,832 mg Subst.: 10,600, 10,360 mg CO_2, 4,58, 4,43 mg H_2O.

$C_9H_{19}ON_3$ Ber. C 58,4 H 10,3
Gef. „ 58,66, 58,51 „ 10,40, 10,27.

Analyse und Schmelzpunkt stimmen auf *Methyl-heptanon*, das wahrscheinlich aus beigemengtem Tetrahydrobisabolen entstanden ist.

Umsetzung des Zingiberens mit Diazoessigester.

45 g Zingiberen werden mit 20 g Diazoessigester 100 Stunden in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Kolben am kochenden Wasserbade erhitzt. Bei der Destillation im Vakuum werden neben wenig unveränderten Diazoessigesters etwa 30 g Zingiberen zurückgewonnen, das sich bei nochmaliger analoger Umsetzung mit Diazoessigester wieder in gleicher Weise verhielt. Auch bei noch zweimaliger Wiederholung reagierte immer noch ein beträchtlicher Anteil.

Von der ersten Kondensation sotten etwa 17 g bei 160—185° (0,5 mm) und neben 4 g Nachlauf blieben etwa 8 g als Destillationsrückstand im Kolben zurück. Die Hauptfraktion wurde durch 4stündiges Kochen mit einer Lösung von 8 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Alkohol verseift. Danach wird nur 1 g neutrales Produkt zurückgewonnen, wahrscheinlich Dizingiberen. Die Säure bildete ein sehr dickflüssiges Öl, das bei 170—180° (0,3 mm) siedet, und beim Schütteln mit Natronlauge eine stark schäumende Lösung liefert.

0,1120, 0,0540 g Subst.: 0,3173, 0,1536 g CO_2, 0,0983, 0,0476 g H_2O

$C_{17}H_{26}O_2$ Ber. C 77,9 H 9,9
Gef. „ 77,27, 77,58 „ 9,82, 9,86.

Ozonisation. 4 g der Säure werden in Kohlenstofftetrachlorid-Lösung unter Eiskühlung ozonisiert. Nach dem Ab-

Digitized by Google

saugen des Lösungsmittels blieb das Ozonid als feines weißes Pulver zurück und wurde durch Erhitzen mit Wasser auf 110° zersetzt. Dabei scheiden sich in den kälteren Teilen des Apparats Krystalle von *Acetonperoxyd* vom Schmelzp. 132° ab. Unter starker Kühlung der Vorlage wurde etwas des Wassers abdestilliert. Eine kleine Probe davon liefert mit Dimedon erwärmt keinen Niederschlag, dagegen konnte aus der Hauptmenge 1,5 g *Aceton-p-nitrophenylhydrazon* erhalten werden (Schmelzpunkt und Mischprobe 148°). Die nichtflüchtigen Ozonisationsprodukte waren bis auf eine ganz geringe Menge sauer. Ein Versuch, dieselben im Hochvakuum zu destillieren, führte zu einer starken Zersetzung, wobei oberhalb 200° sehr wenig eines braunen Öls überdestillierte. Es wurde daher bei einem anderen Versuch aus der Säure über das Silbersalz der Ester hergestellt, der sich nur unvollständig bildet und im Hochvakuum nur teilweise und als unscharf siedendes Öl übergeht.

Hydrierung des Kondensationsprodukts aus Zingiberen und Diazoessigester.

Da die Hydrierung nach der Verseifung des Kondensationsproduktes und dessen Wiederveresterung zu keinem klaren Resultate führte, wurde versucht, das ursprüngliche Kondensationsprodukt zunächst katalytisch zu hydrieren. Dazu wurde die Hauptmenge vom Siedep. etwa 160—175° (0,5 mm) benutzt, es gelang aber weder durch Anwendung besonders aktiven Platinoxyds, noch durch Aktivieren mit Luft bzw. wiederholtes Destillieren und Behandeln mit Absorptionskohle (zur Entfernung von Katalysatorgiften) eine vollständige Hydrierung zu erreichen. Das gegen Brom noch etwas ungesättigte Produkt besitzt einen Siedepunkt von 145—160° (0,3 mm). Bei Wiederholung der oben beschriebenen Operationen wird der Siedepunkt noch etwas tiefer und unschärfer. Es tritt also beim Destillieren des Esters Zersetzung ein. Das ganze Produkt wurde schließlich nach Diels mit überschüssigem Selen 30 Stunden auf 270—300° erhitzt. Das beim Aufarbeiten erhaltene Dehydrierungs-

Digitized by Google

produkt vom Siedep. 140—180° (12 mm) gab kein Pikrat, dagegen wurde durch Oxydation mit Chromsäure in der oben beschriebenen Weise aus etwa 1 g des Öls 0,12 g Terephtalsäure gewonnen, die wieder über den Diäthylester identifiziert wurde.

Erhitzen von Bisabolen mit Diazoessigester.

35 g natürliches Bisabolen aus Opopanax-Öl wurden mit 20 g Diazoessigester etwa 100 Stunden lang am kochenden Wasserbade erhitzt. Das nur wenig gefärbte Reaktionsprodukt lieferte nach sorgfältiger fraktionierter Destillation wieder 33 g unveränderten Bisabolens zurück und nur 1,5 g des Umsetzungsproduktes sotten unscharf von 140—200° (0,2 mm) als dickflüssiges Öl. Da diese höher siedenden Anteile auch entstehen, wenn man Diazoessigester allein solange erhitzt, kann daraus gefolgert werden, daß Bisabolen praktisch nicht in Reaktion trat.

Genau die gleichen Beobachtungen wurden gemacht bei Verwendung von aus dem Trichlorhydrat regeneriertem Bisabolen.

Herstellung und einige Umsetzungen des Dihydro-zingiberens (gemischt mit Bisabolen).

Das Dihydro-zingiberen wurde nach der Vorschrift von Semmler und Becker (a. a. O.) gewonnen. 150 g Zingiberen, gelöst in 1 Liter kochenden absoluten Alkohols, werden allmählich mit 150 g Natrium in kleinen Stücken versetzt. Durch Zusatz von weiteren Mengen Alkohol wurde das Natrium völlig aufgelöst und dann die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert. Das Hydrierungsprodukt hat folgende Eigenschaften:

Siedep. 135—136° (15 mm), $d_4^{15} = 0{,}865$, $n_D^{20} = 1{,}4881$.

Bei einer Wiederholung der Operation mit der gleichen Substanz werden die Konstanten nicht verändert. Für alle mit Dihydro-zingiberen ausgeführten Operationen wurde dennoch zweimal mit Natrium behandeltes Produkt verwendet.

Der Kohlenwasserstoff lieferte mit Chlorwasserstoff nur ein amorphes Umsetzungsprodukt. Beim Erhitzen mit Diazoessigester wird keine Spur eines Kondensationsproduktes erhalten.

Digitized by Google

Dehydrierung. 11 g Dihydro-zingiberen wurden mit 6,8 g Schwefel (3 Atome) 5 Stunden auf 180—250° erhitzt, wonach die Gasentwicklung fast ganz aufgehört hatte. 3,5 g des Dehydrierungsprodukts sieden von 140—170° (15 mm) und geben fast 1 g Cadalin-pikrat (Schmelzpunkt und Mischprobe 115°).

Ozonisation des Gemisches von Bisabolen und Dihydro-zingiberen.

20 g Dihydro-zingiberen werden in Eisessiglösung ozonisiert und dann in der bei Zingiberen beschriebenen Weise mit Chromsäure oxydiert und aufgearbeitet. Es wurde dabei ungefähr die 2 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge Chromsäure verbraucht. Der 1 g betragende neutrale Teil der Oxydationsprodukte bestand aus einem Gemisch zersetzlicher Stoffe. Vom sauren Anteil sieden bei 0,3 mm 1,4 g von 108—115° und 1,2 g von 155—175°. Die letztere Fraktion krystallisierte größtenteils und lieferte nach dem Waschen mit Benzol und Umkrystallisieren aus Äther–Benzol reine *Bernsteinsäure.* Die tiefer siedende Fraktion ist in Wasser leicht löslich und gab in reichlicher Menge *Lävulinsäure-p-nitro-phenylhydrazon* vom Schmelzpunkt und Mischprobe 171°.

5,230, 4,717 mg Subst.: 10,080, 9,120 mg CO_2, 2,48, 2,20 mg H_2O.

$C_{11}H_{13}O_4N_3$	Ber.	C 52,6	H 5,2
	Gef.	„ 52,60, 52,75	„ 5,30, 5,22.

Eine andere Portion von 20 g Zingiberen wurde in Kohlenstofftetrachlorid-Lösung unter Eiskühlung ozonisiert. Unter den leichtflüchtigen Ozonid-Spaltprodukten wurde *Acetonperoxyd* durch den Schmelzp. 132° und Aceton als p-Nitrophenylhydrazon nachgewiesen. Die nichtflüchtigen Bestandteile wurden nach Zusatz von Soda mit Äther extrahiert. Die neutralen Produkte (4 g) sotten unscharf und gaben schmierige Umsetzungsprodukte mit Semicarbazid und Phenylhydrazin. Das Phenylhydrazon aus der Fraktion vom Siedepunkt ungefähr 70° (12 mm) wird durch Zusatz von Salzsäure fest und schmilzt dann bei etwa 198°.

Digitized by Google

Es liegt hier wohl das *Phenyl-methyl-dihydropyridazin* vor, entstanden aus dem Umsetzungsprodukt von Phenylhydrazin mit Lävulinaldehyd.[1]) Die sauren Ozonidspaltprodukte wurden im Hochvakuum fraktioniert. Das Destillat bestand wieder aus einem Gemisch von *Lävulinsäure* und *Bernsteinsäure*.

Oxydation des Ozonids von Dihydro-zingiberen (gemischt mit Bisabolen) mit Kaliumpermanganat.

140 g Dihydro-zingiberen wurden in Portionen von 20 g in Kohlenstoff-tetrachloridlösung unter Eiskühlung ozonisiert, das Lösungsmittel bei Zimmertemperatur abgesaugt, das Ozonid in Aceton gelöst und mit einer 5-proc. Lösung von Kaliumpermanganat in Aceton und wenig Wasser unter Rühren mit der Turbine und Eiskühlung vorsichtig oxydiert. Es werden dabei 130 g Permanganat glatt verbraucht. Aufgearbeitet wurde durch Abfiltrieren des Braunsteins, Abdampfen des Acetons und Extrahieren der neutralen Produkte mit Äther. Letztere betragen 9 g, sieden unscharf und waren für eine eingehendere Untersuchung nicht einladend.

Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurden die sauren Oxydationsprodukte mit Äther extrahiert. Die erhaltenen 94 g wurden durch 5stündiges Kochen mit 15-proc. methylalkoholischer Schwefelsäure verestert. Bei einer Vorprobe versuchte man über das Silbersalz zu verestern, wobei jedoch nur in geringem Umfange Veresterung eintrat. Der größte Teil des Esters sott zwischen 140—155° (0,3 mm). Zwei Fraktionen wurden analysiert:

a) *Siedep. 145°.*

5,299, 5,059 mg Subst.: 12,230, 11,630 mg CO_2, 4,12, 3,90 mg H_2O.

$C_{14}H_{24}O_5$	Ber.	C 61,7	H 8,8	CH_3O 22,80
	Gef.	„ 62,96, 62,81	„ 8,70, 8,64.	

b) *Siedep. 150°.*

0,1211, 0,1160 g Subst.: 0,2753, 0,2633 g CO_2, 0,0948, 0,0920 g H_2O. — 0,2050, 0,1870 g Subst.: 0,3566, 0,3208 g AgJ (nach Zeisel).

Gef. C 62,01, 61,99 H 8,70, 8,81 CH_3O 22,91, 22,62.

[1]) Nach Harries und Boegemann, B. 42, 442 (1909).

Digitized by Google

Oxydation mit Bromlauge. 10 g der Esterfraktion vom Siedep. 145—155° (0,3 mm) wurden mit 100 ccm 10-proc. Natronlauge bis zur vollständigen Auflösung gekocht. Zu dieser Lösung wurde unter Eiskühlung eine Lösung von 20 g Natronlauge und 30 g Brom in 200 ccm Wasser zugesetzt. Nach 12stündigem Stehen wird aufgearbeitet und die erhaltenen 9,2 g Säuren durch 5stündiges Kochen mit 12 g konz. Schwefelsäure und 50 ccm Methylalkohol verestert. Neben etwas Vorlauf siedet die Hauptmenge der gebildeten Ester von 140—150° (0,3 mm). Es wurden wieder zwei Fraktionen analysiert:

a) *Siedep. 140—145°.* 0,1108, 0,1512 g Subst.: 0,2350, 0,3204 g CO_2, 0,0834, 0,1152 g H_2O. — 0,1200 g Subst.: 0,2908 g AgJ (nach Zeisel).

$C_{14}H_{24}O_6$	Ber.	C 58,3	H 8,3	CH_3O	32,30
	Gef.	„ 57,85, 57,80	„ 8,36, 8,49	„	32,0.

Nach der Methode von Rast wurde das Mol.-Gew. zu 290 gefunden (ber. 288).

b) *Siedep. 145—150°.* 0,0640, 0,1479 g Subst.: 0,1344, 0,3120 g CO_2, 0,0460, 0,1072 g H_2O.

Gef. C 57,30, 57,53 H 8,00, 8,06.

Zur Kenntnis des Thianthrens;

von *K. Fries, H. Koch* und *H. Stukenbrock.*

(III. Mitteilung.)[1])

[Aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingelaufen am 18. Dezember 1928.)

Vor 14 Jahren hat der eine von uns zusammen mit E. Engelbertz über die tieffarbigen Verbindungen berichtet, die bei der gelinden Oxydation von Thianthren in Gegenwart starker Säuren entstehen. Es wurde der Nachweis erbracht, daß es sich um halbchinoide Salze handelt,

[1]) II. Mittlg., Fries u. Engelbertz, A. 407, 194 (1914).

Digitized by Google

die sich von einem hypothetischen *Di-thioniumhydroxyd* herleiten. Wie das *Phenoxazin* und *Phenthiazin*, ist das Thianthren als Leukoverbindung chinoider, salzartiger Derivate anzusehen. Hervorzuheben ist auch die weitgehende Ähnlichkeit seiner Oxydationsprodukte mit denen des *N-Diaryldihydrophenazins.*

Durch den Eintritt zweier Methoxylgruppen in das Thianthren steigt die Beständigkeit der halbchinoiden Salze gegen hydrolysierende Einflüsse. Es erhebt sich darum die Frage, ob es gelingt, durch Einführung geeigneter Substituenten in das Molekül des Thianthrens die basischen Eigenschaften des primären Oxydationsproduktes so zu stärken, daß seine Farbsalze hydrolysebeständig und farbstoffartig werden.

Eine Prüfung dieser Frage scheint uns auch aus dem Grunde Interesse zu verdienen, weil die zur Gewinnung gewisser Schwefelfarbstoffe angewandten Methoden an solche erinnern, die zur Bildung von Thianthrenen führen, und darum die Zugehörigkeit einzelner dieser Verbindungen zur Thianthrenreihe möglich ist.

Wir haben den Versuch gemacht, sowohl durch die Einführung einer größeren Zahl von Methoxyl- als auch von Aminogruppen in das Thianthren einen Einfluß in dem oben angedeuteten Sinne hervorzurufen.

Wider Erwarten bewirkt der Eintritt von Aminogruppen keine Stabilisierung der durch Oxydation entstehenden Farbsalze; sie werden im Gegenteil noch leichter hydrolysiert als die nicht substituierten.

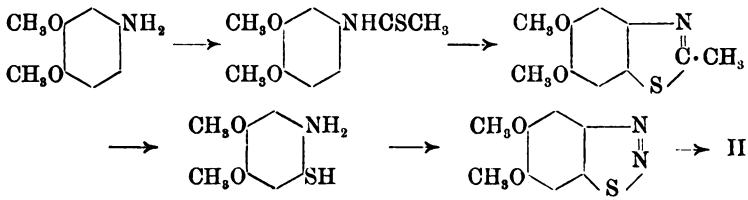
Dagegen wird durch den Ersatz von vier Wasserstoffatomen im Thianthren gegen Methoxylgruppen die Widerstandsfähigkeit der gefärbten salzartigen Oxydationsprodukte gegen hydrolysierende Einflüsse erheblich gesteigert, wenn auch nicht in dem Maße, daß eine Prüfung auf färberische Eigenschaften möglich wäre. Auffällig ist es, daß freie Oxygruppen eine ähnliche Wirkung hervorbringen. Es ist uns gelungen, aus dem *Tetraoxy-2,3,6,7-thianthren* und seinem *Tetramethyläther* eine ganze Reihe prächtig krystallisierender, tieffarbiger Salze in reinem Zustande zu gewinnen. Da-

Digitized by Google

durch war eine wünschenswerte Nachprüfung unserer früheren Angaben über die Eigenschaften, das Verhalten und die Zusammensetzung solcher Salze möglich. Sie haben sich als richtig erwiesen. Auch in den neu gewonnenen stabilen Salzen liegen halbchinoide Verbindungen vor, die nicht in ganzchinoide überführbar sind. Nach den Versuchen und Spekulationen von E. Weitz[1]) über merichinoide Salze ziehen wir die Auffassung der fraglichen Verbindungen als monomolekulare „sub-Salze" zweiwertiger Dithionium-radikale der früher gemachten Annahme, nach der in ihnen Komplexe aus je einem Molekül chinoidem Dithioniumsalz und Thianthren vorliegen sollen, vor und legen sie den weiteren Betrachtungen zugrunde. Versuche, durch Molekulargewichtsbestimmungen eine Entscheidung in dieser Frage zu treffen, scheiterten an der Zersetzlichkeit der Salze.

I. Untersuchungen in der Reihe des Tetraoxy-2,3,6,7-thianthrens und seines Tetramethyläthers (mit H. Koch).

Den Tetramethyläther (II) haben wir zuerst, ausgehend vom *Amino-4-veratrol*, auf einem Wege erhalten, der aus dem folgenden Schema ersichtlich ist:

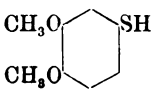


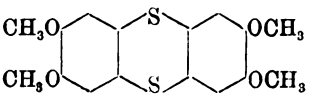
Da bei der zweimaligen Substitution des Veratrols die 4- und die 5-Stellung eingenommen werden, so darf man es als feststehend betrachten, daß die Thiazolringbildung über der 4,5-Stellung erfolgt. Die Umwandlung des Dimethoxydiazolsulfides in das Thianthrenderivat nach der Methode von Jacobson verläuft nicht glatt. Wir haben darum später das *Tetramethoxy-thianthren* nach der Methode von Fries und Volk, aus dem *Dimethoxy-4,5-phenylmercaptan* (I)

[1]) B. **59**, 432 (1926); Z. f. a. Ch. **34**, 542 (1928).

Digitized by Google

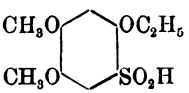
durch Oxydation mit konz. Schwefelsäure, dargestellt. Die Ausbeuten nach diesem Verfahren sind weit besser als nach dem ersten.

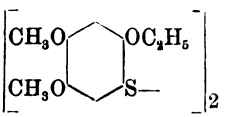
I 

II 

Wie aus dem Thianthren selbst[1]), so haben wir auch aus dem Tetramethoxyderivat fünf benzoide Oxydationsprodukte erhalten: ein *Mono-* und ein *Disulfoxyd*, ein *Mono-* und ein *Disulfon* und ein *Sulfon-sulfoxyd*. Die bei dem *Thianthren-disulfoxyd* gefundene Isomerie[2]) wurde bei dem Tetramethoxyderivat nicht beobachtet.

Das Disulfon wird durch alkoholisches Alkali leicht in 2 Moleküle *Dimethoxy-4,5-äthoxy-2-(phenyl-sulfinsäure)* (III) zerlegt, die bei der Reduktion mit Bromwasserstoff in das entsprechende Disulfid (IV) übergeht.

III 

IV 

Diese Spaltung in zwei Teilstücke ist darum auffällig, weil die Disulfone des *Thianthrens* und des *Dimethoxy-2,7-thianthrens* unter den gleichen Bedingungen nur zu Abkömmlingen des Diphenylsulfons geöffnet werden[3]), die der weiteren Einwirkung des alkoholischen Kalis widerstehen.

Das *Tetramethoxy-thianthren* löst sich in konz. Schwefelsäure, die dabei teilweise zur schwefligen Säure reduziert wird. Nimmt die tiefblaue Lösung an der Luft langsam Wasser auf, so scheidet sich das der Formel V entsprechende merichinoide Sulfat ($X = O \cdot SO_3H$) in schönen, tiefblauen Nadeln ab. Das Salz ist gegen Wasser viel beständiger als

---

[1]) Fries und Vogt, A. **381**, 312 (1911).

[2]) Die *Oktetttheorie* erklärt diese Isomerie mit der Annahme semipolarer Doppelbindungen zwischen Schwefel und Sauerstoff. Inzwischen sind ähnliche Isomeriefälle beobachtet worden. Vgl. Phillips, J. Ch. Soc. **1925**, 2552; **1926**, 2079. — Bell u. Bennet, ebenda **1927**, 1798.

[3]) A. **381** und **407** a. a. O.

Digitized by Google

das aus *Dimethoxy-thianthren* sich bildende. Bei gewöhnlicher Temperatur ist erst bei mehrtägiger Einwirkung von viel Wasser die Hydrolyse vollständig. Daß wirklich ein halbchinoides Dithioniumsalz vorliegt, dafür sprechen die folgenden Gründe: die salzartige Natur gibt sich durch die Löslichkeit in wäßrigen starken Säuren, z. B. Salzsäure und Ameisensäure, zu erkennen. Aus Jodkalium setzt das Salz Jod in Freiheit. Genaue und wiederholte Messungen ergaben, daß einem Mol des Thianthrenderivates ein Grammatom Jod gleich kommt. Bei der hydrolytischen Spaltung des Salzes entstehen gleiche Teile von *Tetramethoxy-thianthren* und seinem *Sulfoxyd* neben Schwefelsäure, deren Menge genau der einer Verbindung von der Formel V entspricht.

Das salzsaure und das überchlorsaure Salz (V, X = Cl oder ClO_4), die beide prächtige Krystalle mit grünem Oberflächenglanz bilden, gewinnt man durch Oxydation einer Lösung des *Tetramethoxy-thianthrens* in Eisessig-Chlorwasserstoff oder Eisessig-Perchlorsäure mit Wasserstoffsuperoxyd.

So wenig wie bei dem *Dimethoxy-thianthren* ist es bei dem Tetramethoxyderivat gelungen, holochinoide Salze zu fassen. Wie groß die Neigung ist, die halbchinoiden Verbindungen zu bilden, geht aus dem Verhalten des *Tetramethoxy-thianthrensulfoxyds* gegen Bromwasserstoff hervor. Statt des holochinoiden Dithioniumbromids, das von vornherein zu erwarten ist, bildet sich ein grünes Perbromid der halbchinoiden Verbindung (V, X = $Br \cdot Br_2$) und daneben *Tetramethoxy-thianthren.* Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

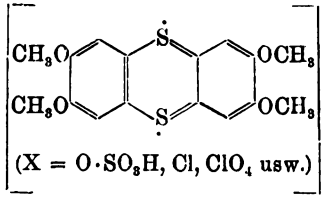
$$3\,C_{16}H_{16}O_5S_2 + 6\,HBr = 2\,C_{16}H_{16}O_4S_2Br \cdot Br_2 + C_{16}H_{16}O_4S_2 + 3\,H_2O$$

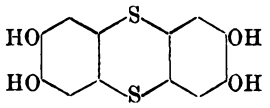
Dasselbe Perbromid läßt sich auch unmittelbar aus dem Thianthrenderivat und Brom gewinnen.

Mittels Brom- oder Jodwasserstoffs erhält man aus dem *Tetramethyläther* das *Tetraoxy-2,3,6,7-thianthren* (VI). Es verhält sich gegenüber konz. Schwefelsäure und wäßrigen starken Säuren bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd wie sein Tetramethyläther, indem es mit ihnen in gut krystallisierende tiefblaue Salze übergeht, die sich wieder als halb-

Digitized by Google

chinoide Verbindungen (V, OH statt OCH_3) erwiesen, und die ebenfalls gegen hydrolytische Einflüsse recht widerstandsfähig sind.

V 

X VI 

Auffällig ist die Tatsache, daß die Einwirkung von Brom auf *Tetraoxy-thianthren*, auch wenn es im Überschuß angewandt wird, bei gewöhnlicher Temperatur nicht über die Bildung des halbchinoiden Bromides (V, OH statt OCH_3, X = Br) hinaus führt. Perbromidbildung, die bei der entsprechenden methylierten Verbindung so leicht erfolgt, tritt nicht ein. Der gleiche Unterschied wurde schon früher an den Salzen aus *Dimethoxy-* und *Dioxy-3,7-thianthren* beobachtet.[1])

In siedender Eisessiglösung verschwindet die blaue Farbe des chinoiden Bromides und es erfolgt Kernsubstitution durch das Halogen, die bei genügender Bromzugabe bis zu einem Tetrabromderivat führt.

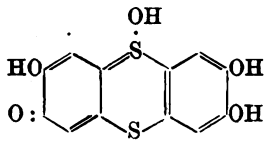
Merkwürdige Eigenschaften zeigt das Monosulfoxyd des *Tetraoxy-thianthrens*. Es ist tiefblau, während sein Tetramethyläther und seine Tetraacetylverbindung, aus der es durch Verseifung zurückerhalten wird, farblos sind. Auch das *Sulfoxyd* des *Dioxy-3,7-thianthrens* ist deutlich goldgrün gefärbt.

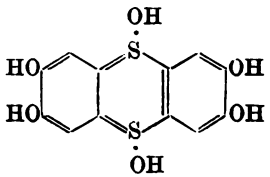
Naheliegend ist der Gedanke, daß die Farbe durch den Übergang der Oxy-sulfoxyde in p-chinoide Monothioniumverbindungen (entsprechend VII) hervorgerufen wird. Von vornherein möglich aber wäre auch die Bildung einer o-chinoiden Dithioniumbase (VIII), als deren Anhydrid das Sulfoxyd anzusehen ist.[2]) Nun halten wir es für ausgeschlossen, daß in den außergewöhnlich schwer löslichen fraglichen Stoffen die einfachen chinoiden Verbindungen vor-

[1]) A. 407, 194 (1919). [2]) A. 407, 195 (1914).

Digitized by Google

liegen. Wir glauben vielmehr, daß man in ihnen salzartige Gebilde zu sehen hat, die durch Paarung einer der chinoiden Sulfoniumbasen mit einem nichtchinoiden Molekül entstanden sind. Da nun die analytischen Ergebnisse zu den für das Sulfoxyd berechneten Werten passen, so kann, wie eine einfache Überlegung zeigt, das Salz der p-chinoiden Verbindung nicht vorliegen, wohl aber das primäre Salz aus einem Molekül der o-chinoiden Dithioniumbase mit einem Molekül des Tetraoxy-sulfoxyds.

VII 

VIII 

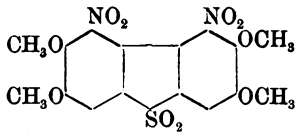
Den Betrag des chinoiden Anteiles zu bestimmen, dürfte kaum möglich sein, weil das Sulfoxyd und die von ihm hergeleiteten chinoiden Sulfoniumverbindungen den gleichen Oxydationswert haben.

Man sollte glauben, das *Tetraoxy-thianthren* und vor allem seine Halogensubstitutionsprodukte ließen sich als Brenzcatechinderivate leicht zu o-Chinonen oxydieren. Das ist aber nicht der Fall. Die Oxydation greift stets am Schwefel an und führt leicht über das Sulfoxyd hinaus, unter Abspaltung von Schwefelsäure, zur völligen Zerstörung des Moleküls. Wir haben das *Mono-* und das *Disulfon* des *Tetraoxy-2,3,6,7-thianthrens* darum auch nur durch Verseifung ihrer Tetramethyläther gewinnen können. Schon mit schwachen Oxydationsmitteln reagiert das Disulfon unter Herauslösung des Schwefels als Schwefelsäure; mit verdünnter Salpetersäure (s = 1,2) geht diese Reaktion bereits bei gewöhnlicher Temperatur zu Ende. Viel widerstandsfähiger ist das *Disulfon* des *Tetramethoxy-thianthrens.* Erst durch kochende rauchende Salpetersäure wird es langsam angegriffen. *Thianthrendisulfon* bleibt auch unter diesen Umständen unverändert.

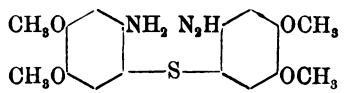
Die Oxydation des *Tetramethoxy-thianthrens* mit rauchender Salpetersäure verläuft ganz anders als die des zugehörigen

Digitized by Google

Disulfons, offenbar darum, weil nicht dieses, sondern ein o-chinoides Dithioniumsalz als Zwischenprodukt auftritt. Man erhält neben Schwefelsäure eine Verbindung $C_{16}H_{14}O_{10}N_2S$, in der aller Wahrscheinlichkeit nach das *Tetramethoxy-2,3,7,8-dinitro-diphenylensulfon*[1]) (IX) vorliegt. Die gleiche Ringverengerung ist an dem *Dibenzo-thianthren-dichinon* beobachtet worden.[2])



IX



X

Versuche, ausgehend vom *Tetramethoxy-4,5,4',5'-diamino-2,2'-diphenyl-sulfid* (X) die Verbindung IX aufzubauen und damit ihre Konstitution sicher zu stellen, sind daran gescheitert, daß es nicht gelang, die Bisdiazoniumverbindung in *Tetramethoxy-diphenylensulfid* überzuführen.

Auffällig ist eine bei der Bromierung des *Tetraoxy-thianthren-disulfons* gemachte Beobachtung. Da die vier ersetzbaren Wasserstoffatome gleichwertig erscheinen, sollte man bei der Einwirkung des Halogens im Überschuß die Bildung eines Tetrabromderivates erwarten, wie es bei der Bromierung des *Tetraoxy-thianthrens* der Fall ist. Man kann es nur schwer verstehen, warum in Wahrheit die Substitution zunächst bei der Bildung der Tribromverbindung Halt macht. Das vierte Wasserstoffatom ist nicht leicht ersetzbar.

Versuche.

I. Tetramethoxy-2,3,6,7-thianthren und Oxydationsprodukte.

1. *Darstellung nach der Methode von Jacobsen.*

Amino-4-veratrol. Die Darstellungsvorschrift von Moureu[3]) wurde in folgender Weise verbessert:

[1]) Die Stellung der Nitrogruppen ist fraglich.
[2]) K. Brass u. L. Köhler, B. 55, 2550 (1922).
[3]) Bl. (3) 15, 647 (1896).

Digitized by Google

18 g ($^1/_{10}$ Mol) *Nitro-4-veratrol* werden mit wenig Alkohol angerührt und mit einer Aufschlämmung der berechneten Menge (68 g) Zinnchlorür in konz. Salzsäure versetzt. Unter starker Erwärmung tritt Reduktion ein. Die Abscheidung des Zinndoppelsalzes wird durch Zugabe von konz. Salzsäure vervollständigt, der Krystallbrei abgesaugt, in wenig Wasser gelöst und mit festem Ätznatron das freie Amin abgeschieden. Aus Äther krystallisiert es in glänzenden Blättchen. Schmelzp. 85°. Ausbeute 80 Proc. d. Th. Aus der Mutterlauge des Zinndoppelsalzes läßt sich der stark verunreinigte Rest des Amins gewinnen.

Acetylverbindung. Aus Benzol Blättchen vom Schmelzp. 135°.

0,1555 g Subst.: 9,9 ccm N (19°, 762 mm).

$C_{10}H_{13}O_3N$ (195,16) Ber. N 7,18 Gef. N 7,46.

Dimethoxy-4,5-thioacetanilid. 19,5 g ($^1/_{10}$ Mol) *Acetamino-4-veratrol* werden in 200 ccm trocknes Toluol eingetragen. Unter Umschütteln versetzt man die siedende Lösung mit einem feingepulverten Gemisch von 11 g Phosphorpentasulfid und 11 g Kaliumsulfid.[1]) Nach einstündigem Kochen gießt man das Toluol ab und erhitzt den Rückstand mit 30 ccm Toluol nochmals 10 Minuten zum Sieden. Die vereinigten Toluollösungen läßt man bei Zimmertemperatur stehen; schon beim Erkalten beginnt die Krystallabscheidung. Ist das Lösungsmittel bis auf 50 ccm verdunstet, so saugt man den ausgeschiedenen Krystallbrei ab. Das Rohprodukt kann unmittelbar weiter verarbeitet werden. Zur Reinigung löst man in wenig Alkohol, fügt verdünnte Natronlauge und viel Wasser hinzu, schüttelt mit Tierkohle, filtriert, säuert vorsichtig an, saugt ab und krystallisiert aus Eisessig um. Gelbe Blättchen. Schmelzpunkt 114°. In Alkohol, Eisessig und Benzol ziemlich leicht löslich, in Benzin schwer. Ausbeute 55 Proc.

0,0777 g Subst.: 0,0857 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{13}O_2NS$ (211,22) Ber. S 15,18 Gef. S 15,15.

Methyl-2-dimethoxy-5,6-(benzo-4',5'-thiazol). Die erkaltete Lösung von 21 g der vorher beschriebenen *Thioverbindung* in 300 ccm 2n-Natronlauge läßt man zu einer Lösung von 66 g Ferricyankalium in 300 ccm Wasser unter

[1]) Kindler, A. 431, 207 (1922).

Digitized by Google

Rühren im Laufe von $1^1/_2$—2 Stunden fließen. Die Lösung färbt sich anfangs gelb und schließlich scheidet sich ein braunes Öl aus. Nach dreistündigem Stehen äthert man aus, trocknet, destilliert den Äther ab und unterwirft das zurückbleibende Reaktionsprodukt der Vakuumdestillation. Bei 184° geht unter 14 mm Druck ein gelbes Öl über, das beim Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrt. Krystallisiert aus Petroläther in derben, farblosen Krystallen. Schmelzp. 75°. Ausbeute 40 Proc. d. Th. In Alkohol, Eisessig und Benzol leicht löslich, ziemlich schwer in Benzin.

0,1582 g Subst.: 0,1785 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{11}O_2NS$ (209,21) Ber. S 15,32 Gef. S 15,49.

Dimethoxy-5,6-(phenylen-diazosulfid). 2 g des Benzo-thiazolderivates werden mit 4 g Ätzkali und 8 g absolutem Alkohol im Bombenrohr 30 Stunden im Wasserbadofen erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz des *Dimethoxy-4,5-amino-2-phenylmercaptans* in Krystallen ab. Der Röhreninhalt wird in 40 ccm Wasser gelöst, mit der nötigen Menge (ber. 0,7 g) Natriumnitrit versetzt, und die Lösung unter Eiskühlung in verdünnte Salzsäure eintropfen gelassen. Das sich abscheidende Diazosulfid filtriert man ab, trocknet es auf Ton und krystallisiert es aus Benzin um. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 138°. Ausbeute 35—40 Proc. In Alkohol, Eisessig, Benzol, Chloroform und Aceton leicht löslich, in Benzin mittelschwer, in Petroläther schwer.

0,0752 g Subst.: 0,0902 g $BaSO_4$.

$C_8H_6O_2N_2S$ (196,18) Ber. S 16,34 Gef. S 16,47.

Tetramethoxy-2,3,6,7-thianthren. Man verreibt 1,5 g *Diazosulfid* mit Tonscherbenpulver und erhitzt das Gemisch im Wurstkolben in einem Metallbad auf 160—190°. Es findet eine lebhafte Stickstoffentwicklung statt, die nach $1^1/_2$ Stunden ihr Ende erreicht. Dann evakuiert man und erhitzt im Metallbad langsam auf 280—300°. Bei dieser Temperatur und 14 mm Druck geht ein gelbes Öl über, das bald erstarrt. Es krystallisiert aus wenig Eisessig in

Digitized by Google

farblosen, seideglänzenden Nadeln. Schmelzp. 174°. Die genauere Beschreibung erfolgt weiter unten. Ausbeute wechselnd, aber stets klein.

2. *Darstellung nach der Methode von Fries und Volk.*

Veratrolsulfochlorid. Die bereits beschriebenen Methoden zur Darstellung von *veratrolsulfosaurem Kalium* und *Veratrolsulfochlorid*[1]) werden in folgender Weise verbessert:

500 g *Veratrol* werden mit 500 g konz. Schwefelsäure (1,84) 24 Stunden auf dem Wasserbade auf 70—80° erwärmt. Die rotgefärbte schwefelsaure Lösung wird mit einer konz. Pottaschelösung neutralisiert. Das entstandene Gemisch von Kaliumsulfat und veratrolsulfosaurem Kalium wird auf dem Wasserbade im Vakuum zur Trockne eingedampft. Ausbeute 1200 g Gemisch.

600 g des Gemisches werden mit 450 g Phosphorpentachlorid (beide gut trocken und fein pulverisiert) in einer großen Porzellanschale innig verrieben. Es setzt augenblicklich Reaktion ein, und das Ganze wird zu einem zähflüssigen, gelbgrün gefärbten Sirup. Man läßt 2—3 Stunden stehen, rührt aber die zähe Masse in dieser Zeit noch oftmals durch. Dann versetzt man vorsichtig mit Eis und fügt später Wasser hinzu. Zunächst bleibt das Reaktionsprodukt ölig, wird aber, nachdem das überstehende Wasser öfter erneuert ist, fest. Das rein weiß ausfallende Sulfochlorid wird fein zerdrückt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach dem Absaugen wird es auf Ton getrocknet. Das so erhaltene Veratrolsulfochlorid kann ohne weitere Reinigung zum Mercaptan weiter verarbeitet werden. Die Ausbeute beträgt 200—250 g gleich 50—60 Proc. d. Th. auf Veratrol berechnet.

Dimethoxy-4,5-phenylmercaptan (I). In einem 5 Liter-Kolben mischt man 150 g Zinkstaub und 160 g des rohen *Veratrolsulfochlorids* (rein 144 g) durch Umschwenken und versetzt mit 200 ccm Äther. Dann läßt man unter Rückflußkühlung 480 ccm konz. Salzsäure zuerst langsam, später schneller zutropfen. Nachdem ungefähr die Hälfte der Salzsäure verbraucht ist, erhitzt man schwach auf dem Wasserbade und nachher, wenn die gesamte Salzsäure zugefügt ist, zum Sieden. Die Reaktion dauert, vom Beginn an gerechnet, 4—5 Stunden. Das Mercaptan scheidet sich an der Oberfläche als gelbes Öl aus. Man trennt es im Scheidetrichter ab, befreit es durch kräftiges Waschen mit Wasser vom Zinkchlorid, nimmt es mit wenig Äther auf

[1]) B. 39, 2778 (1906).

Digitized by Google

und trocknet es mit Natriumsulfat. Das nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rohprodukt kann unmittelbar zum Thianthren verarbeitet werden. Ausbeute an Rohprodukt 75—80 g gleich 70—80 Proc. d. Th. (auf reines Sulfochlorid berechnet).

Zur Reinigung unterwirft man das gelbe Öl der Vakuumdestillation und erhält so eine wasserhelle Flüssigkeit, die aber meist nach einiger Zeit eine schwachgelbe Farbe annimmt. Siedep.$_{14}$ 138°.

Das Mercaptan hat einen unangenehmen Geruch und ruft, wenn man länger mit ihm arbeitet, Übelkeit hervor.

0,1294 g Subst.: 0,1750 g $BaSO_4$.

$C_8H_{10}O_2S$ (170,18) Ber. S 18,84 Gef. S 18,57.

Di-[dimethoxy-4,5-phenyl]-disulfid. 5 g *Mercaptan* werden in 25 ccm Alkohol gelöst und mit 2 ccm Perhydrol versetzt. Nach eintägigem Stehen hat sich das Disulfid abgeschieden. Reinigung durch Umkrystallisieren aus Alkohol. Gelblich gefärbte, prismenförmige Krystalle. Schmelzp. 89°.

0,1096 g Subst.: 0,1496 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{18}O_4S_2$ (338,35) Ber. S 18,95 Gef. S 18,75.

Tetramethoxy-2,3,6,7-thianthren (II).

85 g ($^1/_2$ Mol) *Dimethoxy-4,5-phenylmercaptan* werden unter kräftigem Rühren in 500 g konz. Schwefelsäure (Eiskühlung) langsam eintropfen gelassen. Anfangs färbt sich die Flüssigkeit gelb, wird dann grün und schließlich tiefblau. Schwefeldioxyd entweicht in Strömen. Die schwefelsaure Lösung wird 24 Stunden gerührt und dann auf Eis gegossen. Der in blaugrün gefärbten Flocken ausgefallene Niederschlag wird mit $SnCl_2$-Lösung versetzt, bis die Farbe in ein helles Gelb übergegangen ist. Dann wird abfiltriert und der Niederschlag mit Wasser säurefrei gewaschen. Darauf trocknet man zuerst auf Ton und dann im Vakuum. Das trockne Rohprodukt wird im Soxhlet mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Der nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs verbleibende Rückstand wird zuerst aus Benzol, dann aus Eisessig umkrystallisiert. Man er-

Digitized by Google

hält weiße glänzende Krystalle vom Schmelzp. 176°. Ausbeute 30 Proc. d. Th.

In Eisessig, Benzin und Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht löslich, in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff leicht, in Äther und Alkohol schwer.

0,0792 g Subst.: 0,1646 g CO_2, 0,0362 g H_2O. — 0,0987 g Subst.: 0,1378 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{16}O_4S_2$ (336,33)	Ber.	C 57,11	H 4,80	S 19,06
	Gef.	„ 56,70	„ 5,12	„ 19,18.

Oxydationsprodukte des Tetramethoxy-2,3,6,7-thianthrens.

Monosulfoxyd. Eine etwa 80° warme Lösung von *Tetramethoxythianthren* in Eisessig wird mit verdünnter Salpetersäure (1,2) tropfenweise versetzt. Auf Zusatz eines jeden Tropfens entsteht Blaufärbung; man fügt solange Salpetersäure hinzu, bis keine Färbung mehr auftritt und versetzt mit Wasser, bis das Monosulfoxyd sich abscheidet. Krystallisiert aus Äthylalkohol in feinen farblosen Nadeln, Schmelzp. 196°. In Chloroform sehr leicht, in Eisessig und Benzol leicht, in Äthylalkohol und Aceton mittelmäßig löslich.

0,0794 g Subst.: 0,1050 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{16}O_5S_2$ (352,33) Ber. S 18,20 Gef. S 18,16.

In konz. Schwefelsäure löst sich das Sulfoxyd mit blauer Farbe, die beim Erhitzen nach Grün umschlägt.

Einwirkung von Bromwasserstoff. Fügt man zu der heißen Lösung des *Monosulfoxyds* in Eisessig tropfenweise Bromwasserstoff in Eisessig, so tritt anfangs Braunfärbung und anschließend Abscheidung eines grünen Reaktionsproduktes ein, in dem das später beschriebene *halb*chinoide Perbromid des *Tetramethoxythianthrens* vorliegt. Versetzt man nach der Abscheidung des grünen Produktes mit festem Natriumbisulfit und kocht tüchtig, so verschwindet die grüne Farbe. Aus der klaren Eisessiglösung erhält man auf Wasserzusatz reines *Tetramethoxy-thianthren* vom Schmelzp. 176°.

Disulfoxyd. 1 g *Tetramethoxy-thianthren* wird mit 3 ccm Eisessig befeuchtet und dann tropfenweise mit konz. Sal-

Digitized by Google

petersäure (1,4) versetzt. Es tritt augenblicklich Blaufärbung ein und Stickoxyde entweichen. Fügt man mehr Salpetersäure hinzu (bis 5 ccm), so erfolgt Entfärbung und alles Thianthren geht in Lösung. Man kocht nun kurz auf und fällt dann das Disulfoxyd mit Wasser. Aus wenig Eisessig umkrystallisiert, erhält man es in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 259°. In Eisessig ziemlich leicht löslich, in Alkohol, Benzin und Benzol schwer, in Chloroform sehr leicht.

0,0588 g Subst.: 0,0748 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{16}O_6S_2$ (368,33) Ber. S 17,41 Gef. S 17,47.

Das Disulfoxyd löst sich mit blauer Farbe in konz. Schwefelsäure. Mit Bromwasserstoff–Eisessig bei Gegenwart von Natriumbisulfit wird es im Gegensatz zu dem isomeren Monosulfon zu Tetramethoxy-thianthren reduziert.

Sulfon-sulfoxyd. Die heiße Lösung von 1 g *Tetramethoxy-thianthren* in 30 ccm Eisessig wird vorsichtig mit soviel Wasser versetzt, daß das Thianthren in der Hitze noch gerade in Lösung bleibt. Dann leitet man einen kräftigen Chlorstrom ein. Anfangs tritt Blaufärbung auf, die bald einer gelben Farbe weicht. Krystallabscheidung beginnt. Man leitet nun noch 2 Minuten Halogen ein und läßt erkalten. Dabei wird die Krystallabscheidung vollständig.

Durch Umkrystallisieren aus wenig Eisessig erhält man Nadeln vom Schmelzp. 275°. In Alkohol, Aceton und Benzol schwer löslich, in Chloroform leicht.

0,1100 g Subst.: 0,1347 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{16}O_7S_2$ (334,33) Ber. S 16,68 Gef. S 16,82.

Das Sulfonsulfoxyd löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe auf, die aber bald rotstichig wird. Gießt man in Wasser, so entsteht ein leuchtend roter Niederschlag, dem man mit Kohlenstofftetrachlorid das Monosulfon vom Schmelzp. 253° (Ber. S 17,40, Gef. 17,30) entziehen kann. Es ist also 1 Teil des Sulfonsulfoxyds reduziert worden; in der roten Verbindung liegt das Oxydationsprodukt vor. Dieses zeigt kein Krystallisationsvermögen, und wir konnten seine Konstitution nicht er-

Digitized by Google

mitteln. Bei der Reduktion mit Bisulfit in Eisessiglösung geht es aber in eine alkalilösliche Verbindung über, in der den analytischen Ergebnissen nach der *Trimethyläther* des *Tetraoxy-2,3,6,7-thianthren-sulfon-sulfoxyds* vorliegt. Aus Eisessig feine Kryställchen. Schmelzp. 270°.

4,325, 5,200 mg Subst.: 7,667, 9,203 mg CO_2, 1,678, 1,929 mg H_2O.

$C_{15}H_{14}O_7S_2$ (370,25) Ber. C 48,63 H 3,81
Gef. „ 48,35, 48,27 „ 4,34, 4,15.

Das Sulfonsulfoxyd ist auch durch Oxydation mit Perhydrol und aus dem Sulfoxyd mit Chlorwasser erhältlich.[1]) Seine Konstitution folgt aus seinem Verhalten gegen Bromwasserstoff. Dabei entsteht das

Monosulfon. Eine heiße Eisessiglösung von *Tetramethoxy-thianthren-sulfonsulfoxyd* wird mit Bromwasserstoff–Eisessig im Überschuß versetzt. Es tritt lebhaftes Aufsieden und Ausscheiden von Brom ein. Nun versetzt man mit festem Natriumbisulfit und kocht solange, bis die Lösung farblos geworden ist. Das auf Zusatz von Wasser ausfallende Sulfon wird zur Reinigung aus Eisessig umkrystallisiert. Farblose, prismenförmige Krystalle. Schmelzp. 253°. In Aceton und Chloroform leicht, in Alkohol schwer, in Eisessig und Benzol mittelschwer löslich. Von konz. Schwefelsäure wird es mit ganz schwach blaugrüner Farbe aufgenommen.

0,1286 g Subst.: 0,1633 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{16}O_6S_2$ (368,33) Ber. S 17,41 Gef. S 17,44.

Versetzt man die heiße Eisessiglösung des Monosulfons mit wenig konz. Salpetersäure, so krystallisiert nach einiger Zeit das Tetramethoxy-thianthren-sulfonsulfoxyd aus.

Disulfon. 5 g *Tetramethoxy-thianthren* werden in 100 ccm Eisessig heiß gelöst und mit 20 ccm Perhydrol 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung ist anfänglich rot gefärbt, wird schnell heller und schlägt in ein helles Gelb um. Beim Abkühlen krystallisieren derbe, schwach gelb gefärbte Krystalle aus. Zur Reinigung werden sie mit wenig Eisessig befeuchtet und dann tropfenweise mit Sal-

[1]) Näheres Dissertation Koch, Braunschweig 1927.

Digitized by Google

petersäure (1,52) versetzt, bis alles in Lösung gegangen ist. Nach 5 Minuten fällt man mit Wasser. Das ausfallende farblose Produkt wird aus viel Eisessig umkrystallisiert. Feine Blättchen, Schmelzp. 296°.

0,0760 g Subst.: 0,0873 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{16}O_8S_2$ (400,30) Ber. S 16,02 Gef. S 15,78.

Das Disulfon ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich. In konz. Schwefelsäure löst es sich farblos auf. Von Bromwasserstoff in Eisessig wird es nicht reduziert.

Dimethoxy-4,5-äthoxy-2-phenylsulfinsäure (III).

4 g *Tetramethoxy-thianthrendisulfon* werden mit 20 g Ätzkali und 20 ccm absolutem Äthylalkohol 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dann versetzt man mit 80 bis 100 ccm Wasser und filtriert von der geringen Trübung ab. Das Filtrat läßt man unter kräftigem Rühren in einen Überschuß von verdünnter Salzsäure einfließen. Nach 12stündigem Stehen saugt man die ausgefallenen weißen Flocken ab. Zur Reinigung löst man in Soda und läßt nach der Trennung vom Ungelösten in verdünnte Salzsäure eintropfen. Nach zweimaligem Umfällen erhält man die Sulfinsäure rein. Sie sintert bei 75° und schmilzt zwischen 118 und 120° unter Zersetzung. In kaltem Wasser schwer löslich, in heißem leichter. In konz. Schwefelsäure geht sie mit grüngelber Farbe in Lösung, beim Erwärmen färbt sich die Lösung rotviolett.

0,1048 g Subst.: 0,1869 g CO_2, 0,0547 g H_2O. — 0,1051 g Subst.: 0,1007 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{14}O_5S$ (246,22)	Ber.	C 48,76	H 5,73	S 13,02
	Gef.	„ 48,66	„ 5,81	„ 13,16.

Tetramethoxy-3,4,3',4'-diäthoxy-5,5'-diphenyldisulfid-1,1' (IV).

2 g *Dimethoxy-äthoxy-phenylsulfinsäure* werden in 10 ccm Eisessig kalt in Lösung gebracht und mit 3 ccm Bromwasserstoff in Eisessig versetzt. Die Lösung färbt sich durch ausgeschiedenes Brom braunrot. Nach dem Hinzufügen von Natriumbisulfit kocht man bis zur Entfärbung

Digitized by Google

und gießt dann in Wasser. Durch Umkrystallisieren aus Äthylalkohol und anschließend aus Methylalkohol erhält man das Disulfid in feinen Nadeln, die bei 84° schmelzen.

Das Disulfid ist in Eisessig und Chloroform sehr leicht, in Benzol, Äthyl- und Methylalkohol ziemlich schwer löslich. Konz. Schwefelsäure löst es in der Kälte farblos auf. Nach längerem Stehen oder schon bei schwachem Erwärmen geht die farblose Lösung über ein schwaches Grün in ein tiefes Blau über.

0,1042 g Subst.: 0,2130 g CO_2, 0,0557 g H_2O. — 0,0982 g Subst.: 0,1066 g $BaSO_4$.

$C_{20}H_{20}O_6S_2$ (426,35)	Ber.	C 56,30	H 6,15	S 15,04
	Gef.	„ 55,75	„ 5,98	„ 14,91.

Durch Reduktion der Sulfinsäure oder des Disulfids mit Zinnchlorür in Eisessig erhält man ein Mercaptan, das sich durch Luftsauerstoff oder Ferricyankalium leicht zum *Tetramethoxy-3,4,3',4'-diäthoxy-5,5'-diphenyldisulfid-1,1'* zurück oxydieren läßt.

Merichinoide Dithioniumsalze aus *Tetramethoxy-2,3,6,7-thianthren* (V).

1. *Sulfat* (V, $X = O.SO_3H$). 1 Teil *Tetramethoxy-thianthren* wird in 50 Volumteile konz. Schwefelsäure kalt eingetragen. Schnell geht alles in Lösung und Schwefeldioxyd entweicht. Die Lösung läßt man, vor Staub geschützt, in einer flachen Schale an der Luft stehen. Schon nach einigen Tagen beobachtet man an der Oberfläche kleine Krystalle, die einen rotvioletten Glanz zeigen. Die Krystallabscheidung vermehrt sich langsam und ist erst vollständig, wenn die anfangs tiefblau gefärbte schwefelsaure Lösung schmutziggrau und fast durchsichtig geworden ist. Nach 3 Wochen ist dieser Zeitpunkt immer erreicht. Die abgeschiedenen blauen Krystalle, die in der Lösung einen rotvioletten Oberflächenglanz zeigen, werden durch einen Porzellanfiltertiegel filtriert. Auf dem Filter wäscht man mehrere Male mit heißem Eisessig nach. Darauf erwärmt man noch zweimal die Krystalle mit Eisessig im Wasserbad, saugt wieder ab, wäscht nochmals mit heißem Eisessig nach, trocknet auf Ton und schließlich auf dem Wasserbade.

Digitized by Google

Die umständliche Behandlung ist notwendig, um die anhaftende Schwefelsäure vollständig zu entfernen. Die Krystalle — blaue Nadeln, oft zu Büscheln zusammengewachsen — sind unverändert haltbar. Zwischen 230 und 232° schmelzen sie unter Zersetzung.

Das Sulfat löst sich in konz. Salzsäure ziemlich leicht mit blauer, in Ameisensäure (1,22) leicht mit grüner Farbe, die auch beim Erhitzen bestehen bleibt. In organischen Lösungsmitteln ist es sehr schwer löslich. Durch Reduktion mit Zinnchlorür oder Jodwasserstoff entsteht *Tetramethoxythianthren.*

0,0811, 0,1159 g Subst.: 0,1316, 0,1874 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{17}O_8S_3$ (433,39) Ber. S 22,19 Gef. S 22,28, 22,21.

Zur Bestimmung der salzartig gebundenen Schwefelsäure wurde eine gewogene Menge in verdünnter Natronlauge eingetragen und die Flüssigkeit geschüttelt, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wird von dem ausgeschiedenen Produkt abfiltriert und im Filtrat die Schwefelsäure bestimmt.

0,1133 g Subst.: 0,0608 g $BaSO_4$.

$(C_{16}H_{16}O_4S_2) : SO_4H$ (433,39) Ber. SO_4 22,16
Gef. „ 22,08.

Zur *Bestimmung des Oxydationswertes* werden in allen hier beschriebenen Fällen 0,05—0,1 g Substanz in 5 ccm einer 10-proc. Jodkaliumlösung eingetragen, 15 ccm Eisessig hinzugegeben und alles mit dem Glasstab verrührt, bis eine klare Lösung entsteht, was durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbad unterstützt werden kann. Es wird nun die durch Jod braun gefärbte Lösung mit Wasser verdünnt, Stärkelösung hinzugefügt und mit $^n/_{50}$-Natriumthiosulfatlösung titriert. Wir haben uns überzeugt, daß die Gegenwart von Luftsauerstoff das Resultat nicht beeinträchtigt. Eine in einer Kohlendioxydatmosphäre bereitete und aufbewahrte Lösung zeigte nach 14 Stunden keine anderen Werte als eine der Luft ausgesetzte.

0,0950, 0,0663 g Subst.: 10,1, 7,0 ccm $^n/_{50}$-Thiosulfat.

Ber. auf 1 Mol. J 126,92 Gef. J 116,9, 116,2.

Die in der titrierten Lösung ausgeschiedenen feinen Nädelchen sind reines Tetramethoxy-thianthren vom Schmelzp. 174°.

Verhalten gegen Wasser. Mit Wasser von Zimmertemperatur tritt das Sulfat nur langsam in Reaktion. Anfangs färbt sich das Wasser blau, die Hydrolyse setzt ein, ist aber nach 2 Tagen noch nicht vollständig.

Digitized by Google

Hydrolyse in verdünnter Essigsäure. 1 g des halbchinoiden Sulfats wird mit 60 ccm 50-proc. Essigsäure auf dem Wasserbade erhitzt. Nach 4 Stunden ist die blaue Farbe völlig verschwunden. Die Lösung wird nun zum Sieden erhitzt und solange heißes Wasser hinzugefügt, bis die Abscheidung feiner Nadeln beginnt, die aus einem Gemisch von *Tetramethoxy-thianthren* und seinem *Sulfoxyd* besteht.

Die quantitative Bestimmung des Sulfoxyds in dem Gemisch geschah durch Wägung der mittels Eisessig-Bromwasserstoff entstehenden Reaktionsprodukte. Weiter unten, bei dem Perbromid, ist die Methode genauer beschrieben.

0,2340 g Gemisch: 0,0953 g Perbromid, 0,1509 g Thianthren.

Ber. Sulfoxyd 51,16 Gef. Sulfoxyd 50,23.

2. *Perchlorat* ($V, X = O.ClO_3$). *Tetramethoxy-thianthren* wird in Eisessig gelöst und zu der heißen Lösung Überchlorsäure im Überschuß hinzugefügt. Es tritt eine schwache Grünfärbung ein. Dann versetzt man unter Umschwenken tropfenweise mit der berechneten Menge (2 Mol Thianthren = 1 Atom Sauerstoff) Wasserstoffsuperoxyd. Schon nach wenigen Tropfen beginnt die Krystallabscheidung. Nachdem alles hinzugefügt ist, läßt man noch einige Stunden stehen, filtriert den grünen Krystallbrei ab, wäscht mehrere Male mit heißem Eisessig nach, trocknet auf Ton und schließlich auf dem Wasserbade. Grüne, glänzende Krystalle, die bei 245° im Schmelzpunktröhrchen mit scharfem Knall zerfallen. Auf dem Platinblech verpuffen sie. In konz. Schwefelsäure löst sich das Perchlorat mit blauer Farbe.

0,0674 g Subst.: 0,0215 g AgCl, 0,0719 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{16}O_8S_2Cl$ (435,73) Ber. Cl 8,14 S 14,17
Gef. „ 7,89 „ 14,65.

0,0540, 0,0489 g Subst.: 6,05, 5,4 ccm n/50-Thiosulfat.

Ber. auf 1 Mol J 126,92 Gef. J 116,9, 116,2.

Hydrolyse in verdünnter Essigsäure. Ausführung wie bei dem Sulfat.

0,3374, 0,2030 g Gemisch: 0,1467, 0,0864 g Perbromid, 0,2181, 0,1301 g Thianthren.

Ber. Sulfoxyd 51,16 Gef. Sulfoxyd 50,79, 50,35.

3. *Chlorid* ($V, X = Cl$). *Tetramethoxy-thianthren* wird in Eisessig heiß gelöst und mit einer Lösung von gasförmiger Salzsäure in Eisessig im Überschuß versetzt. Dann fügt man die für halbchinoides Salz berechnete Menge Wasserstoffsuperoxyd tropfenweise unter Umschwenken hinzu. Nach zweistündigem Stehen filtriert man die feinen

Digitized by Google

grünen Krystalle ab, wäscht erst mit Eisessig, dann mit Hexan gut nach und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum. Die grünen Krystalle werden dabei blau. Der Halogengehalt wurde stets etwas zu hoch und der Schwefelgehalt zu tief gefunden. Das halbchinoide Chlorid schmilzt zwischen 164 und 166° unter Zersetzung. Das analysierte Präparat ist im Vakuumexsiccator getrocknet.

0,1020 g Subst.: 0,0425 g AgCl, 0,1194 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{16}O_4S_2Cl$ (371,73)	Ber. Cl 9,54	S 17,26
	Gef. „ 10,31	„ 16,08.

0,0565, 0,0534 g Subst.: 6,8, 6,3 ccm n/50-Thiosulfat.

Ber. auf 1 Mol J 126,92 Gef. J 113,6 111,4.

4. *Perbromid* (V, $X = Br_3$) Eine Lösung von *Tetramethoxy-thianthren* in Schwefelkohlenstoff wird tropfenweise mit Brom im Überschuß versetzt. Nach einiger Zeit filtriert man die schönen grünen Krystalle ab, wäscht mehrere Male mit Schwefelkohlenstoff und schließlich mit Hexan nach. Die lufttrockenen Krystalle wurden analysiert. Sie schmelzen unter Zersetzung zwischen 220 und 222°. Dasselbe Perbromid wird auch in Eisessiglösung mit einem Überschuß von Brom erhalten. Kochen oder fünfstündiges Erhitzen der Eisessiglösung im Wasserbade mit überschüssigem Brom ruft keine Substitution hervor. Das Perbromid erleidet unter diesen Bedingungen keine Zersetzung.

0,1178 g Subst.: 0,1162 g AgBr, 0,0948 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{16}O_4S_2Br_3$ (576,09)	Ber. Br 41,62	S 11,13
	Gef. „ 41,98	„ 11,05.

0,0840, 0,0646 g Subst.: 21,75, 16,75 ccm n/50-Thiosulfat.

Ber. auf 1 Mol J 380,76 Gef. J 378,6, 379,2.

Das durch den Jodwasserstoff gebildete Reduktionsprodukt erwies sich als halogenfreies Tetramethoxy-thianthren vom Schmelzp. 175°.

Wie groß die Neigung zur Bildung des Perbromids ist, geht daraus hervor, daß man es aus dem *Monosulfoxyd* und aus dem *Disulfoxyd* des *Tetramethoxy-thianthrens* erhält, wenn man deren heiße Eisessiglösung mit Bromwasserstoff–Eisessig versetzt. Schon das Monosulfoxyd, das als Anhydrid der holochinoiden Disulfoniumbase anzusprechen ist, liefert

Digitized by Google

neben *Tetramethoxy-thianthren* das Perbromid der halbchinoiden Verbindung (vgl. S. 166).

Diese Reaktion läßt sich zur quantitativen Bestimmung des Sulfoxydes benutzen. Man wägt das Perbromid und das aus der Mutterlauge fällbare *Tetramethoxy-thianthren.* Auch in Gemischen von Sulfoxyden und Thianthren kann man mit dieser Methode die Menge des Oxyds ermitteln. Die Werte sind nicht genau, für die in Betracht kommenden Zwecke aber völlig ausreichend.

Beleganalysen finden sich in der Dissertation Koch, S. 34.

2. Tetraoxy-2, 3, 6, 7-thianthren und Oxydationsprodukte.

Tetraoxy-2, 3, 6, 7-thianthren (VI).

Man kocht 5 g *Tetramethoxy-thianthren* mit 25 ccm Jodwasserstoffsäure (1,7) und 5 ccm Eisessig 4 Stunden am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten versetzt man zur Entfärbung mit schwefliger Säure und verdünnt mit Wasser auf 150 ccm. Um Eisessig und überschüssige schweflige Säure zu vertreiben, erhitzt man $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade. Meistens scheidet sich beim Erkalten ein braunschwarz gefärbtes Öl ab, während das Tetraoxy-thianthren in Lösung bleibt. Das Öl ist alkalilöslich. Es besteht aus nur teilweise verseiftem Tetramethoxy-thianthren. Nach dem Erkalten filtriert man vom Rückstand ab und läßt die klare rotgefärbte Lösung 12 Stunden stehen. Der größte Teil des Tetraoxy-thianthrens scheidet sich in weißen Flocken ab, den Rest gewinnt man durch Ausäthern. Die nur teilweise verseiften Rückstände werden gesammelt und weiter verseift. Zur Reinigung krystallisiert man aus Eisessig und dann aus Wasser um. Feine farblose Nadeln, Schmelzp. 273°. Ausbeute etwa 50 Proc. d. Th. In Methyl-, Äthylalkohol, Aceton und Äther leicht löslich, in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzin, Benzol, Toluol und Xylol schwer. In Eisessig und Wasser löst es sich kalt schwer, in der Hitze leicht. Von konz. Schwefelsäure wird das

Digitized by Google

Tetraoxy-thianthren unter Schwefeldioxyd-Abgabe mit grüner Farbe aufgenommen, die bald in Blau übergeht.

0,1157 g Subst.: 0,0310 g H_2O, 0,2173 g CO_2. — 0,1136 g Subst.: 0,1890 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_8O_4S_2$ (280,24)	Ber.	C 51,41	H 2,88	S 22,88
	Gef.	„ 51,21	„ 3,00	„ 22,85.

An der Luft wird die Tetraoxyverbindung langsam blau.

Tetraacetylverbindung. Mit Anhydrid und Schwefelsäure. Aus Eisessig glänzende, schuppenförmige Krystalle. Schmelzp. 224°.

0,0521 g Subst.: 0,0556 g $BaSO_4$.

$C_{20}H_{16}O_8S_2$ (448,35) Ber. S 14,30 Gef. S 14,65.

Blaue Verbindung $C_{12}H_8O_5S_2$ (durch Isomerisierung von Tetraoxy-2,3,6,7-thianthren-monosulfoxyd gebildet) (VIII).

0,56 g *Tetraoxythianthren* werden in 20 ccm Eisessig gelöst und mit der für Monosulfoxyd berechneten Menge Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Die Eisessiglösung nimmt sofort eine intensiv blaue Farbe an. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von blauen Krystallen, die nach 20stündigem Stehen vollständig ist. Die Krystalle haben sich an den Wandungen des Glases, zu Warzen vereinigt, abgeschieden. Nach dem Abfiltrieren wird mit wenig Eisessig nachgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. Tiefblaue Krystalle, die bei 200° Zersetzung erleiden. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich, auch in Ameisensäure oder konz. Salzsäure nur mäßig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünblau, die in Alkalien schmutziggrau gefärbt.

7,019 mg Subst.: 12,59 mg CO_2, 1,810 mg H_2O. — 0,0408 g Subst.: 0,0628 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_8O_5S_2$ (296,24)	Ber.	C 48,63	H 2,72	S 21,64
	Gef.	„ 48,93	„ 2,88	„ 21,14.

Durch Reduktion der blauen Verbindung mit Zinnchlorür in Eisessig erhält man reines Tetraoxythianthren zurück.

In der hier beschriebenen Verbindung kann das Sulfoxyd selbst nicht vorliegen. Dieses müßte farblos sein. Die blaue Verbindung ist eine mit dem Sulfoxyd isomere Ver-

Digitized by Google

bindung. Näheres darüber siehe in der Einleitung. Bei der Acetylierung entsteht die farblose Tetraacetyl-verbindung des Sulfoxyds und durch deren Verseifung wieder die blaue Verbindung.

Tetraacetyl-verbindung des Tetraoxy-2,3,6,7-thianthren-sulfoxyds.

Wird sowohl durch Acetylierung der vorher beschriebenen blauen Verbindung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, als auch aus der Tetraacetyl-verbindung des Tetraoxy-thianthrens durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure in Eisessiglösung gewonnen. Krystallisiert aus Eisessig in farblosen Nadeln. Schmelzp. 213°.

0,0779 g Subst.: 0,0773 g $BaSO_4$.

$C_{20}H_{16}O_9S_2$ (464,35) Ber. S 13,81 Gef. 13,63.

Durch Verseifung wird die tiefblaue Verbindung zurück erhalten. Man kocht die Acetylverbindung mit Alkohol und verdünnter Natronlauge. Die Lösung säuert man mit Eisessig oder Ameisensäure an; sie nimmt dann eine blaugrüne Farbe an und nach einiger Zeit scheiden sich feine blaue Krystalle ab, die mit den oben beschriebenen identisch sind.

5,212 mg Subst.: 9,245 mg CO_2, 1,460 mg H_2O.

$C_{12}H_8O_6S_2$ (296,24) Ber. C 48,63 H 2,72 Gef. C 48,38 H 3,13.

Tetraoxy-2,3,6,7-thianthren-monosulfon.

0,5 g *Tetramethoxy-thianthren-monosulfon* werden mit 5 ccm Jodwasserstoffsäure (1,7) und 2 ccm Eisessig 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Schon während des Kochens beginnt Krystallabscheidung, die sich beim Erkalten vermehrt. Die Krystalle werden abgesaugt, mit Eisessig nachgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. Durch Umkrystallisieren aus Wasser erhält man farblose Blättchen. Über 300° tritt Verkohlung ein. In Aceton, Alkohol leicht löslich, schwerer in Wasser, schwer in Eisessig, Chloroform und Nitrobenzol. Von konz. Schwefelsäure wird das Sulfon farblos aufgenommen.

0,1051 g Subst.: 0,1564 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_8O_6S_2$ (312,24) Ber. S 20,53 Gef. S 20,44.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure. Aus Eisessig farblose Krystalle, die bei 203° schmelzen.

0,1187 g Subst.: 0,1137 g $BaSO_4$.

$C_{20}H_{16}O_{10}S_2$ (480,35) Ber. S 13,35 Gef. S 13,16.

Digitized by Google

Tetraoxy-2,3,6,7-thianthren-disulfon.

2 g *Tetramethoxy-thianthren-disulfon* werden mit 20 ccm Jodwasserstoffsäure (1,7) und 6 ccm Eisessig 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die derben Krystalle des Disulfons verschwinden bald, und nach ungefähr 2 stündigem Erhitzen beginnt eine Krystallabscheidung, die sich beim weiteren Erhitzen und später beim Erkalten erheblich vermehrt. Farblose Blättchen von perlmutterartigem Glanz. Schmelzpunkt über 310°. In Alkohol und Aceton leicht, in Benzol, Nitrobenzol und Eisessig schwer löslich. In konz. Schwefelsäure löst es sich farblos auf. Mit Eisen(3)-chlorid gibt es in wäßriger Lösung eine tiefblaue Farbe, die in verdünnter Lösung permanganatfarben wird.

0,0948 g Subst.: 0,1283 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_8O_8S_2$ (344,24) Ber. S 18,63 Gef. S 18,59.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid. Aus Eisessig prismenförmige Krystalle. Schmelzp. 245°.

0,1326 g Subst.: 0,1200 g $BaSO_4$.

$C_{20}H_{16}O_{12}S_2$ (512,35) Ber. S 12,52 Gef. S 12,43.

Das Tetraoxy-disulfon wird schon durch verdünnte Salpetersäure (s = 1,2) völlig zerstört; fast der gesamte Schwefel findet sich als SO_4'' vor (16,60 Proc. statt 18,63 Proc.).

Tribrom-1,4,5-tetraoxy-2,3,6,7-thianthren-disulfon.

0,7 g *Tetraoxy-thianthren-disulfon* werden in 16 ccm wäßrigem Eisessig heiß gelöst und mit 8 g Brom (dem 3 fachen der nötigen Menge) versetzt. Die Abscheidung eines schwach rosa gefärbten Produktes beginnt sofort, Bromwasserstoff entweicht. Nach 12 stündigem Stehen wird abfiltriert. Die erhaltenen Krystalle sind in allen Lösungsmitteln schwer löslich. Schmelzpunkt über 340°. Geringe Beimengungen der Tetrabromverbindung ließen sich nicht entfernen.

0,0904 g Subst.: 0,0924 g AgBr, 0,0647 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_6O_8S_2Br_2$ (580,98)

Ber. 41,27 S 11,04 Gef. Br 43,50 S 9,83.

Tetrabrom-1,4,5,8-tetraoxy-2,3,6,7-thianthren-disulfon.

0,7 g *Tetraoxy-thianthren-disulfon* werden in 20 ccm wäßrigem Eisessig heiß gelöst, und zu der heißen Lösung wird

Digitized by Google

Brom im Überschuß hinzugefügt. Dann kocht man so lange, bis Krystallabscheidung beginnt und erwärmt noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade. Danach läßt man in der Kälte 4 bis 5 Stunden stehen, versetzt mit Zinnchlorür–Eisessig bis zur schwachen Gelbfärbung, filtriert ab und wäscht mit Eisessig nach. Man erhält schwach rosa gefärbte Krystalle, die über 350° schmelzen.

Das *Tetrabrom-tetraoxy-thianthren-disulfon* ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. In wäßrigem Eisessig löst es sich mäßig. Gibt mit Eisenchlorid Blaufärbung.

0,0844 g Subst.: 0,0958 g AgBr, 0,0610 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_4O_8S_2Br_4$ (659,89)

Ber. Br 48,45 S 9,72 Gef. Br 48,29 S 9,92.

Ist gegen Salpetersäure noch unbeständiger als die halogenfreie Verbindung.

Tetraacetyl-verbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure. Krystallisiert aus Essigsäureanhydrid in feinen Nadeln, die bei 300° Zersetzung erleiden.

0,0693 Subst.: 0,0622 g AgBr, 0,0368 g $BaSO_4$.

$C_{20}H_{12}O_{12}S_2Br_4$ (828,00)

Ber. Br 38,61 S 7,74 Gef. Br 38,20 S 7,30.

Merichinoide Dithioniumsalze aus Tetraoxy-2, 3, 6, 7-thianthren.

1. *Sulfat* (V, OH *statt* OCH_3, $X = OSO_3H$). Die Lösung von 1 Teil *Tetraoxy-thianthren* in 100 Volumteilen Schwefelsäure wird in einer flachen Schale stehen gelassen. Schwefeldioxyd entweicht. Man beobachtet schon nach einigen Tagen an der Oberfläche kleine Nadeln, die einen rotvioletten Glanz zeigen. Nach 8—10 Tagen ist die Krystallabscheidung vollständig. Nach dem Absaugen verreibt man den Krystallbrei noch zweimal mit heißem Eisessig und saugt jedesmal scharf ab. Danach trocknet man auf Ton und nachher auf dem Wasserbade. Die so erhaltenen blauen Krystalle sind haltbar, durch Erhitzen auf 330° ist noch keine Veränderung wahrzunehmen.

Das Sulfat löst sich in konz. Salzsäure und Ameisensäure (1,22) mit tiefblauer Farbe. Von konz. Schwefelsäure wird es mit grünblauer Farbe aufgenommen. Befeuchtet

Digitized by Google

man das Sulfat mit Eisessig und fügt einen Tropfen Salpetersäure (1,4) hinzu, so erhält man eine tiefrote Lösung, deren Farbe auf Wasserzusatz bestehen bleibt.

0,0751, 0,0870 g Subst.: 0,1333, 0,1584 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_8O_8S_3$ (377,31) Ber. S 25,49 Gef. S 24,38, 25,01.

0,0559 g Subst.: 6,8 ccm n/50-Thiosulfat.

Ber. auf 1 Mol. J 126,92 Gef. J 116,6.

Das Reduktionsprodukt ist reines Tetraoxy-thianthren.

Verhalten gegen Wasser. Läßt man 0,1 g Sulfat mit 10 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so läßt sich erst nach 6 Tagen etwas Schwefelsäure im Filtrat nachweisen. Nach 2 Wochen sind immer noch blaue Krystalle vorhanden, ein Zeichen dafür, daß die Hydrolyse noch nicht vollständig ist. 0,05 g des Sulfats in 15 ccm Wasser werden in der Siedehitze erst nach 3 Stunden vollständig hydrolysiert. Man erhält ein grauschwarzes Reaktionsprodukt, das nicht zur Krystallisation zu bringen ist, sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe löst und mit Zinnchlorür in Eisessig nicht zum Tetraoxy-thianthren reduziert wird. Bei der Hydrolyse der merichinoiden Salze aus *Dioxy-thianthren* wurden ähnliche Beobachtungen gemacht.[1])

Verhalten gegen Natronlauge. 0,1368 g *halbchinoides Sulfat* werden mit 100 ccm 10-proc. Natronlauge mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis alles in Lösung gegangen ist. Darauf säuert man mit Salzsäure an, filtriert vom Ausgeschiedenen ab und bestimmt im Filtrat die Schwefelsäure.

0,1369 g Subst.: 0,0888 g $BaSO_4$.

Ber. SO_4 25,46 Gef. SO_4 26,71.

2. Perchlorat (V, OH statt OCH_3, X=ClO_4). 0,56 g *Tetraoxy-thianthren* werden in 30 ccm Eisessig heiß gelöst, 0,5 ccm 60-proc. Überchlorsäure und die für halbchinoides Salz berechnete Menge Wasserstoffsuperoxyd hinzugefügt. Es tritt Grünfärbung ein, dann scheiden sich feine seidenglänzende Nädelchen von blauvioletter Farbe aus. Nach dreistündigem Stehen filtriert man ab, wäscht mit Eisessig nach und trocknet im Vakuum oder auf dem Wasserbade. Verpufft beim Erhitzen.

0,1029 g Subst.: 0,0398 g AgCl.

$C_{12}H_8O_8S_2Cl$ (379,7) Ber. Cl 9,34 Gef. Cl 9,56.

[1]) A. 407, 206 (1914).

Digitized by Google

0,0374 g Subst.: 4,58 ccm $^n/_{50}$-Thiosulfat.

Ber. auf 1 Mol. J 126,92 Gef. J 118,1.

3. Bromid (*V, OH statt OCH_3, X=Br*). 0,56 g *Tetraoxy-thianthren* werden in 30 ccm Eisessig gelöst, mit Bromwasserstoff in Eisessig versetzt und dann die für das halbchinoide Bromid berechnete Menge Wasserstoffsuperoxyd hinzugefügt. Erst tritt Grünfärbung, dann Abscheidung eines blauen Produktes ein. Nach zweistündigem Stehen wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Das so erhaltene blaue Bromid schmilzt bei 250° unter Zersetzung.

Dasselbe Bromid erhält man, wenn man die kalte Lösung des Tetraoxy-thianthrens in Eisessig mit einem Überschuß von Brom versetzt.

0,1141 g Subst.: 0,0597 g AgBr, 0,1450 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_8O_4S_2Br$ (360,16) Ber. Br 22,19 S 17,81 Gef. Br 22,27 S 17,45.

0,0577 g Subst.: 7,48 ccm $^n/_{50}$-Thiosulfat.

Ber. auf 1 Mol J 126,92 Gef. J 118,5.

4. Chlorid (*V, OH statt OCH_3, X=Cl*). Darstellung analog dem Bromid. Feine blaue Nädelchen, die bei 220° unter Zersetzung schmelzen.

Dasselbe Chlorid erhält man, wenn zu einer Eisessiglösung des Tetraoxy-thianthrens die berechnete Menge Chlor in Eisessig hinzugefügt wird.

0,1023, 0,0843 g Subst.: 0,0436, 0,0364 g AgCl, 0,1419, 0,1188 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_8O_4S_2Cl$ (315,7) Ber. Cl 11,23 S 20,31

Gef. Cl 10,54 10,68 S 19,05 19,35.

0,0348 g Subst.: 4,9 ccm $^n/_{50}$-Thiosulfat.

Ber. auf 1 Mol J 126,92 Gef. J 112,9.

Einwirkung von Salpetersäure auf Tetramethoxy-2,3,6,7-thianthren. Tetramethoxy-2,3,6,7-dinitro(?)-diphenylensulfon (IX).

1 g *Tetramethoxy-thianthren* wird mit wenig Eisessig angefeuchtet und tropfenweise mit 3 ccm Salpetersäure (1,52) versetzt. Es tritt sofort Blaufärbung ein und Stickoxyde entweichen. Danach wird aufgekocht, bis die Lösung tief dunkelrot erscheint. Beim Erkalten krystallisiert ein gelbes Produkt aus, das sich auf Hinzufügen von Wasser vermehrt. Man filtriert ab und krystallisiert aus wenig Eisessig um. Schwach grün gefärbte Nädelchen vom Schmelzp. 238°.

0,1082 g Subst.: 0,1780 g CO_2, 0,0338 g H_2O. — 0,1029 g Subst.: 6,15 ccm N (18°, 752 mm). — 0,1637, 0,1552 g Subst.: 0,0882, 0,0846 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{14}O_{10}N_2S$ (426,27) Ber. C 45,06 H 3,31 N 6,57 S 7,52

Gef. C 44,88 H 3,49 N 6,88 S 7,40 7,49.

Digitized by Google

Das Diphenylensulfon-Derivat ist in Alkohol, Äther und Benzin schwer, in Nitrobenzol und Aceton leicht löslich. Von konz. Schwefelsäure wird es mit schwach grüngelber Farbe aufgenommen.

Dasselbe Reaktionsprodukt erhält man aus dem Tetramethoxythianthren-monosulfon und -sulfonoxyd, wenn man die salpetersaure Lösung 5 Minuten stehen läßt, ohne zu erhitzen und dann das mit Wasser gefällte Produkt aus Eisessig umkrystallisiert. Schmelzp. 238°.

(Tetramethoxy-4,5,4',5'-dinitro-2,2'-diphenyl-1,1')-sulfid.

Die Lösungen von 26 g ($^1/_{10}$ Mol) *Brom-4-nitro-5-veratrol*[1]) in 150 ccm Alkohol und die von 12 g kristallisiertem Natriumsulfid in 100 ccm Alkohol werden siedend heiß zusammengegeben und 1 Stunde gekocht. Schon nach wenigen Minuten beginnt Krystallabscheidung, die sich während des Kochens erheblich vermehrt. Nach dem Erkalten wird der gelbbraune Krystallbrei abfiltriert und mit wenig Alkohol gewaschen. Aus Eisessig gelbe Blättchen vom Schmelzp. 209°. Ausbeute 12 g = 60 Proc. In Chloroform leicht, in Alkohol Benzin und Tetrachlorkohlenstoff schwer löslich, mittelmäßig in Benzol und Eisessig. Von konz. Schwefelsäure wird die Verbindung mit weinroter Farbe aufgenommen.

0,1068 g Subst.: 0,0652 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{16}O_8N_2S$ (396,29) Ber. S 8,09 Gef. S 8,38.

(Tetramethoxy-4,5,4',5'-diamino-2,2'-diphenyl-1,1')-sulfid (X).

8 g ($^1/_{50}$ Mol) *Tetramethoxy-dinitro-diphenylsulfid* werden in 130 ccm Eisessig heiß gelöst, 55 g reines krystallisiertes Zinnchlorür hinzugefügt und mit 130 ccm konz. Salzsäure versetzt. Zum Einleiten der Reaktion erhitzt man kurz zum Sieden und läßt dann unter häufigem Umschwenken einige Stunden stehen. Das entstandene salzsaure Zinndoppelsalz löst man in heißem Wasser, dem einige Kubikzentimeter verdünnte Salzsäure hinzugefügt sind. Vom Ungelösten wird abfiltriert. Das Filtrat gießt man unter kräftigem Rühren in einen Überschuß von verdünnter Natronlauge. Das ausgeschiedene Reduktionsprodukt wird aus Benzol umkrystallisiert. Farblose Blättchen mit bläulichem

[1]) Bl. (3) 15, 649; G. 26 II (1896).

Digitized by Google

Schimmer, Schmelzp. 110°. In Eisessig und Äther leicht löslich, mittelmäßig in Benzol und Alkohol. In konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich.

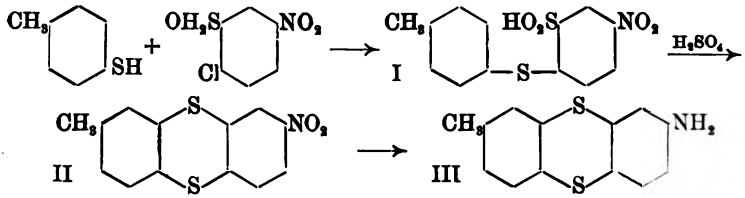
0,1084 g Subst.: 0,0754 g $BaSO_4$. — 2,738 mg Subst.: 0,198 ccm N (19°, 770 mm).

$C_{16}H_{20}O_4N_2S$ (336,32)	Ber.	S 9,53	N 8,33
	Gef.	„ 9,55	„ 8,56.

Alle Versuche, aus dem Diamin über die Diazoverbindung das *Tetramethoxy-diphenylensulfid* zu gewinnen, schlugen fehl.

II. Untersuchungen über Amino-derivate des Thianthrens (mit H. Stukenbrock).

Thianthren läßt sich nicht nitrieren, weil die Salpetersäure unter allen Bedingungen am Schwefel angreift, was zur Bildung von Oxydationsprodukten führt. Auch sind alle Versuche mißglückt, die Methode der Thianthrendarstellung aus Benzol und Schwefelchlorür durch Ersatz des Benzols gegen Nitrobenzol für die Gewinnung von Dinitro-thianthren zu verwenden. Sri Krishna hat aber vor kurzem eine Methode bekannt gegeben[1]), nach der sich das Nitro-thianthren leicht gewinnen läßt. Wir haben beim Ersatz des von ihm benutzten Phenylmercaptans durch das leichter zugängliche p-Tolymercaptan das *Nitro-3-methyl-6-thianthren* (II) und daraus durch Reduktion das für unsere Untersuchung brauchbare *Amino-3-methyl-6-thianthren* (III) dargestellt.



Wie bei allen bisher untersuchten Thianthrenverbindungen, so treten auch bei der Oxydation des *Amino-methyl-thianthrens* in stark sauren Lösungen intensiv gefärbte Reaktionsprodukte auf. Unsere Hoffnung, daß infolge des Ein-

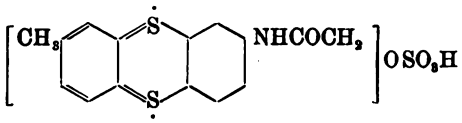
[1]) J. Ch. S. 123, 156 (1923).

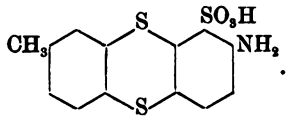
Digitized by Google

trittes der Aminogruppe die den farbigen Salzen zugrunde liegende Sulfoniumbase stärker und die Salze darum hydrolysebeständiger würden, hat sich nicht erfüllt. Es zeigte sich, daß sie im Gegenteil viel leichter zersetzt werden, — so leicht, daß wir keins zur Abscheidung bringen konnten.

Wie verfehlt unsere Überlegung betreffs des Einflusses der Aminogruppe ist, wird auch dadurch offenkundig, daß im Gegensatz zum freien Amin das *Acetylamino-thianthren* durch konz. Schwefelsäure zu einem leicht abscheidbaren und leidlich beständigen merichinoiden Salz (IV) oxydiert wird.

Die Lösung des Amins in konz. Schwefelsäure, die unter Entwicklung von Schwefeldioxyd intensiv rotviolett gefärbt ist, verliert beim Stehen die Farbe. Statt des erwarteten Farbsalzes scheiden sich die farblosen Nadeln der *Amino-3-methyl-6-thianthren-sulfonsäure-2* (V) aus. Es ist auffällig, wie leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur die Sulfurierung eintritt, — weit leichter jedenfalls als es sonst bei aromatischen Aminen der Fall ist. Sie beruht offenbar auf einer Umwandlung des primär gebildeten halbchinoiden Sulfates (analog IV).

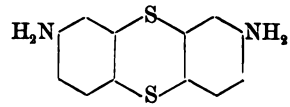
IV 

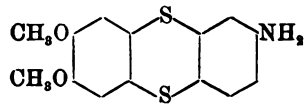
V 

Unsere Versuche zur Gewinnung merichinoider Sulfoniumsalze aus dem *Diamino-3,6-thianthren* (V) bestätigen die an dem Monamin gesammelten Erfahrungen. Das Diaminoderivat erhielten wir durch Reduktion des *Nitro-3-amino-6-thianthrens* und dieses nach der Methode von Krishna, indem wir die *Chlor-2-nitro-5-phenylsulfinsäure* mit *Acetylamino-4-phenylmercaptan* kondensierten und im weiteren entsprechend dem oben angeführten Schema verfuhren.

Digitized by Google

Auf ähnliche Weise haben wir auch noch das *Amino-3-dimethoxy-6,7-thianthren* (VII) hergestellt (Schema wie oben; an Stelle von *Methyl-4-phenyl-mercaptan* tritt das *Dimethoxy-3, 4-phenyl-mercaptan*). An ihm prüften wir, ob die vereinigte Wirkung der *Amino-* und der *Dimethoxy-gruppen* einen günstigen Einfluß auf die Beständigkeit der chinoiden Sulfoniumsalze ausübt. Das ist nicht der Fall. Erst nach der Acylierung der Aminogruppe gelingt wieder die Abscheidung haltbarer Salze.

VI 

VII 

Versuche.

1. Reihe des Amino-3-methyl-6-thianthrens.

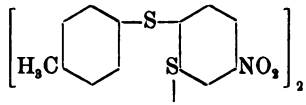
Sulfinsäure-2-nitro-4-methyl-4'-diphenylsulfid (I).

Wird aus *Chlor-2-nitro-5-benzolsulfinsäure* und *p-Thiokresol* in der gleichen Weise dargestellt wie die methylfreie Verbindung.[1]) Krystallisiert aus Benzol oder Alkohol in hellgelben Würfeln. Schmelzpunkt 123°. In Eisessig und Aceton leicht löslich, schwer in Benzin.

0,1063 g Subst.: 0,1976 g CO_2, 0,0426 g H_2O. — 0,1113 g Subst.: 0,1662 g $BaSO_4$. — 0,1537 g Subst.: 5,8 ccm N (19°, 769 mm).

$C_{13}H_{11}O_4NS_2$ (309,23)	Ber.	C 50,46	H 3,58	S 20,73	N 4,46
	Gef.	„ 50,71	„ 4,48	„ 20,51	„ 4,46.

Verbindung ($C_{26}H_{20}O_4N_2S_4$),



1 Teil der soeben beschriebenen Sulfinsäure wird mit 1 1/2 Teilen Bromwasserstoff–Eisessig[2]) kurze Zeit erhitzt. Dabei tritt Braunfärbung durch freiwerdendes Brom auf. Um Kernsubstitution und die Bildung von Arylbromiden zu vermeiden, setzt man soviel Natriumbisulfit zu, daß beim nochmaligen Aufkochen sich die Lösung entfärbt. Wird das

[1]) Sri Krishna, a. a. O.

[2]) Fries und Schürmann, B. 47, 1195 (1914).

Digitized by Google

Sulfit sofort zugesetzt, so bildet sich nebenher ein wasserlösliches Produkt. Nachdem man noch 2 Minuten im Sieden gehalten hat, fällt man mit Wasser das Reaktionsprodukt aus und reinigt es durch Umkrystallisieren aus Eisessig. Gelbe Blättchen, Schmelzp. 154°. Leicht löslich in Alkohol, krystallisierbar aus Eisessig und Aceton, schwer löslich in Benzin und Benzol. In konz. Schwefelsäure geht es mit dunkelroter Farbe in Lösung. Ausbeute 60 Proc. d. Th.

0,1176 g Subst.: 0,1980 g $BaSO_4$.

$C_{26}H_{20}O_4N_2S_4$ (552,44) Ber. S 23,22 Gef. S 23,13.

Nitro-3-methyl-6-thianthren (II).

5 g der Sulfinsäure werden nach dem Pulverisieren in kleinen Mengen in 25 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen. Die rotviolette Lösung gießt man nach einer $^1/_2$ Stunde in die 10fache Wassermenge, dabei fällt ein dunkelbrauner Niederschlag aus, der so lange mit Sodalauge ausgekocht wird, bis nichts mehr in Lösung geht. Den gelben Rückstand krystallisiert man aus Eisessig um und erhält so ein zur Weiterverarbeitung brauchbares Reaktionsprodukt. Zur Reinigung krystallisiert man nochmals aus Benzin (100°) und aus Eisessig um. Hellgelbe, würfelförmige Krystalle oder goldgelbe Blättchen. Schmelzp. 157°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol und Benzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist intensiv rotviolett gefärbt.

0,1240 g Subst.: 0,2568 g CO_2, 0,0424 g H_2O. — 0,0985 g Subst.: 0,1700 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_9O_2NS_2$ (275,31)	Ber.	C 56,68	H 3,30	S 23,31
	Gef.	„ 56,50	„ 3,82	„ 23,70.

Amino-3-methyl-6-thianthren (III).

Man reduziert die Nitroverbindung mit Zinnchlorür. Rasch und glatt verläuft die Reaktion mit Zinnchlorür–Eisessig. Das beim Erkalten sich ausscheidende Salz wird in 40-proc. Kalilauge eingetragen und so die Base frei von Zinn erhalten. Sie läßt sich aus Benzin (100°) umkrystallisieren. Farblose, prismatische Krystalle. Schmelzp. 130°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. In konz. Schwefel-

Digitized by Google

säure löst sich das *Amino-methyl-thianthren* mit rotvioletter Farbe, die rotstichiger ist als beim *Nitro-methyl-thianthren.* Das salzsaure Salz ist in Wasser leicht löslich.

0,0996 g Subst.: 0,2318 g CO_2, 0,0402 g H_2O. — 0,1023 g Subst.: 0,1959 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{11}NS_2$ (245,23)	Ber.	C 63,61	H 4,52	S 26,15
	Gef.	„ 63,49	„ 4,51	„ 26,30.

Acetylverbindung. Krystallisiert aus verdünnter Essigsäure in weißen Blättchen. Schmelzp. 180°. In konz. Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe löslich.

0,1234 g Subst.: 0,2015 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{13}ONS_2$ (287,31) Ber. S 22,35 Gef. S 22,42.

Alle Versuche, aus den sauren Lösungen des Amins durch Oxydationsmittel wie Luftsauerstoff, Wasserstoffsuperoxyd, Salpetersäure, Eisenchlorid farbige Oxydationsprodukte zu erhalten, wie sie aus dem Thianthren selbst und seinen methoxylierten Derivaten entstehen, waren ohne Erfolg. Die Lösung in konz. Schwefelsäure, in der die Wirkung der Aminogruppe ausgeschaltet ist, enthält zweifellos ein den halbchinoiden Verbindungen analoges Salz; es wird durch die tiefviolette Farbe angezeigt. Es zu isolieren ist nicht gelungen, weil eine andere Reaktion, die Sulfurierung, auffällig rasch eintritt. Aus der Acetylverbindung des Amins ließ sich dagegen das halbchinoide Sulfat gewinnen.

Sulfonsäure-2-amino-3-methyl-6-thianthren (V).

Läßt man die rotviolette, schwefelsaure Lösung von 1 g *Amino-methyl-thianthren* in 10 ccm konz. Säure 48 Stunden stehen, so scheiden sich seidig schimmernde Nadeln aus, die nach der Filtration so lange mit Wasser gewaschen werden, bis das Waschwasser mit Bariumchlorid keinen Niederschlag mehr gibt. Das hellgelbe Reaktionsprodukt löst sich in schwach ammoniakalischem Wasser bis auf einen geringen braunen Rückstand. Wird diese Lösung mit Tierkohle aufgekocht, filtriert und angesäuert, so scheidet sich die Sulfosäure in farblosen Nadeln ab. Bis 270° ist die Verbindung noch nicht geschmolzen. Bei weiterem Erhitzen verkohlt sie. Die Löslichkeit in Ammoniak und Soda läßt keinen Zweifel, daß Sulfurierung eingetreten ist, und die analytischen Daten bestätigen dies.

0,0932 g Subst.: 0,1624 g CO_2, 0,0314 g H_2O. — 0,0934 g Subst.: 0,2022 g $BaSO_4$.

Digitized by Google

$C_{13}H_{11}O_3NS_3$ (325,30)	Ber.	C 47,96	H 3,38	S 29,58
	Gef.	„ 47,54	„ 3,77	„ 29,73.

Das Diazoniumsalz aus der Aminosulfonsäure kuppelt mit R-Salz zu einem roten Azofarbstoff.

Bariumsalz. Krystallisiert aus Wasser in Nadeln, die 4 Moleküle Krystallwasser enthalten (Ber. Ba 16,01, Gef. 15,78), welche es im Vakuum bei 100° verliert (Ber. Ba 17,48, Gef. 17,31).

Halbchinoides Sulfat (IV).

Bleibt die blauviolette Lösung des *Acetylamino-methyl-thianthrens* in konz. Schwefelsäure einige Tage an der Luft stehen, so setzt sich ein blauer, feinkrystalliner Niederschlag ab, der seine Farbe auch beim Auswaschen mit Wasser und Eisessig behält. Auf dem Wasserbade getrocknet, verändert er sich nicht. In Alkohol ist er mit blauer Farbe löslich, jedoch tritt nach kurzer Zeit Zersetzung ein, die sich durch Entfärbung der Lösung kenntlich macht. Zur Analyse wurde das Rohprodukt verwandt.

0,0942 g Subst.: 0,1586 g CO_2, 0,0362 g H_2O. — 0,1008 g Subst.: 0,1907 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{14}O_5NS_3$ (384,32)	Ber.	C 46,84	H 3,67	S 25,09
	Gef.	„ 45,93	„ 4,30	„ 25,98.

Oxydationswert. 0,0466 g Subst.: 5,91 ccm $^n/_{50}$-Thiosulfat.

Ber. für 1 Mol 126,92 Jod. Gef. 123,6 Jod.

2. Reihe des Diamino-3,6-thianthrens.

Nitro-3-amino-6-thianthren.

Acetylverbindung. 12 g *Chlor-1-nitro-4-benzol-sulfinsäure-2* erhitzt man mit 9 g *Acetylamino-4-phenyl-mercaptan*[1]) in schwach alkalischer Lösung 20 Minuten zum Sieden. Nach dem Verdünnen mit Eiswasser setzt man tropfenweise verdünnte Schwefelsäure zu; es fällt das *Nitro-4-acetylamino-4'-sulfinsäure-2-diphenylsulfid* als eigelber Niederschlag aus, der rasch getrocknet und in 5 Teile konz. Schwefelsäure eingetragen wird. Nach $^1/_2$ Stunde gießt man die Lösung in viel Wasser. Der dunkelgrüne Niederschlag wird mit Sodalösung ausgekocht, zweimal aus Eisessig und dann aus

[1]) Zincke u. Jörg, B. 42, 3366 (1909).

Digitized by Google

Xylol umkrystallisiert, bis die gelben Nadeln konstant bei 205° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Benzin. In konz. Schwefelsäure mit karminroter Farbe löslich.

0,1010 g Subst.: 0,1948 g CO_2, 0,0312 g H_2O. — 0,0522 g Subst.: 0,0764 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{10}O_3N_2S_2$ (318,23)	Ber.	C 52,79	H 3,17	S 20,16
	Gef.	„ 52,62	„ 3,45	„ 20,10.

Zur Gewinnung des freien *Nitro-3-amino-6-thianthrens* wird die Acetylverbindung mit Alkohol und Salzsäure verseift. Man kocht mit 50 Teilen Alkohol und 1 Teil konz. Salzsäure $^1/_2$ Stunde. Der größte Teil des Amins scheidet sich als salzsaures Salz aus. Den Rest fällt man aus der Lösung mit Ammoniak. Die Nitro-aminoverbindung krystallisiert aus Benzol oder Xylol in dunkelroten Nadeln. Schmelzp. 198°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Aceton, schwer in Benzin. In konz. Schwefelsäure mit roter Farbe löslich.

0,1037 g Subst.: 0,1763 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_8O_2N_2S_2$ (276,20) Ber. S 23,22 Gef. S 23,35.

Diamino-3,6-thianthren (VI).

27,6 g *Nitro-3-amino-6-thianthren* werden mit 100 g Zinnchlorür, 300 ccm konz. Salzsäure und 300 ccm Eisessig so lange am Rückflußkühler erhitzt, bis die hellgelbe Lösung völlig klar ist. Beim Eingießen in 40-proc. Kalilauge fällt das Reduktionsprodukt als weißer Niederschlag aus. Um die letzten Reste beigemischten Zinnsalzes zu entfernen, wird in die mit verdünnter Salzsäure entstehende Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet und vom Zinnsulfid abfiltriert. Aus dem zinnfreien Filtrat scheidet sich beim Eindampfen die weiße, salzsaure Verbindung des *Diamino-thianthrens* aus. Diese wird wieder in Wasser gelöst, und das freie Amin mit Ammoniak gefällt. Das Amin läßt sich aus wenig Alkohol oder aus Chloroform in farblosen Blättchen erhalten. Schmelzp. 192°. Leicht löslich in Aceton, schwer löslich in Benzol und Benzin.

Digitized by Google

0,0760 g Subst.: 0,1515 g $BaSO_4$. — 0,0614 g Subst.: 6,15 ccm N (19°, 753 mm).

$C_{12}H_{10}N_2S_2$ (236,22)	Ber.	S 27,15	N 11,87
	Gef.	„ 27,38	„ 11,61.

In konz. Schwefelsäure löst sich das *Diamino-thianthren* mit schwach rosa-violetter Farbe, die beim Erwärmen in rot übergeht. Bei Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd tritt die Rotfärbung sofort ein.

Es wurden zahlreiche Versuche unternommen, um aus dem Diamin ein chinoides Oxydationsprodukt zu erhalten. Als Oxydationsmittel wurden Wasserstoffsuperoxyd, Salpetersäure, Chromsäure, Brom und Chlor verwandt. In keinem Fall ließ sich eine chinoide Verbindung fassen. Wohl färben sich die Lösungen des Amins bei Zugabe der Oxydationsmittel tief blau. Die Farbe bleibt aber nur sekundenlang bestehen und die Reaktionsprodukte sind mißfarbig und amorph.

Nur mit Eisenchlorid gelang die Abscheidung eines dunkelblauen krystallinen Salzes, wenn die schwach salzsaure Lösung des Diamins mit dem sublimierten Metallchlorid versetzt wurde. Die Ausbeute war schlecht. Aus den analytischen Ergebnissen läßt sich nicht entnehmen, ob eine ganz- oder halbchinoide Verbindung vorliegt. Oxydationswertbestimmungen mißlangen. Die blaue Farbe der Verbindung deutet aber darauf hin, daß es sich wieder um eine halbchinoide Verbindung handelt.

0,0618 g Subst.: 0,0116 g Fe_2O_3. — 0,0420 g Subst.: 0,0557 g AgCl, 0,0440 g $BaSO_4$.

$[C_{12}H_{10}N_2S_2]:[Cl.FeCl_3]$	Ber.	Fe 12,58	Cl 31,95	S 14,45
	Gef.	„ 13,13	„ 32,81	„ 14,39.

3. Reihe des Amino-3-dimethoxy-6,7-thianthrens.

Nitro-4-sulfinsäure-6-dimethoxy-3',4'-diphenyl-1,1'-sulfid.

17 g *Veratrol-mercaptan*[1]) und 22,1 g *Chlor-1-nitro-4-benzolsulfinsäure-2* werden in Natronlauge gelöst. Die klare, rotbraune Lösung, die gerade schwach alkalisch reagiert, wird 20—25 Minuten zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Lösung wird mit viel Wasser verdünnt. Auf tropfenweisen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure scheidet sich das Kondensationsprodukt als hellgelber Niederschlag ab. Er wird rasch abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und im Vakuum getrocknet, weil er an der Luft verharzt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Chloroform erhält

[1]) Diese Mittlg. S. 172.

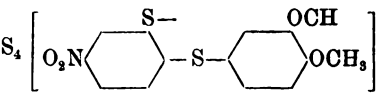
Digitized by Google

man gelbe Nadeln. Schmelzp. 131°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Benzol. In Soda löslich.

0,1042 g Subst.: 0,1381 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{13}O_3NS_2$ (355,24) Ber. S 18,03 Gef. S 18,20.

Konz. Schwefelsäure nimmt die Sulfinsäure mit anfangs blaugrüner Farbe auf, die allmählich in blau übergeht.

Verbindung $C_{28}H_{24}O_8N_2S_4$ 

Die vorher beschriebene Sulfinsäure wird kurze Zeit mit wenig Bromwasserstoff–Eisessig erwärmt. Auf Zusatz von Natriumbisulfit wird die braune Lösung farblos und die rote, zähe Ausscheidung fest. Das Reaktionsprodukt wird scharf abgesaugt, mit wenig Eisessig und hinterher mit viel Wasser ausgewaschen, gut getrocknet und aus Eisessig oder aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 196°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Benzin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt eine blauviolette Farbe.

0,1134 g Subst.: 0,1659 g $BaSO_4$. — 0,0116 g Subst. in 0,1097 g Campher: $\Delta = 6{,}5°$.

$C_{28}H_{24}O_8N_2S_4$ (644,59) Ber. S 19,90
Gef. „ 20,09 M 650.

Nitro-3-dimethoxy-6,7-thianthren.

Ein Teil des oben beschriebenen *Nitro-4-sulfinsäure-6-dimethoxy-3',4'-diphenyl-1,1'-sulfids* wird in 5 Teile konz. Schwefelsäure eingetragen. Die blaugrüne Lösung bleibt $^1/_2$ Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen und wird dann in viel Wasser gegossen. Die braune Fällung wird abfiltriert, kräftig mit Wasser gewaschen, mit Sodalösung ausgekocht, und dann so lange mit Benzol extrahiert, bis das Benzol farblos bleibt. Nach dem Abdestillieren des Benzols hinterbleibt ein rotgelber Stoff, der zur Reinigung im Vakuum destilliert wird. Bei 14 mm geht der Hauptteil zwischen 192—196° über. Krystallisiert aus Eisessig in gelbroten Nadeln vom Schmelzp. 194°. Die schwefelsaure Lösung, die anfangs blaugrün ist, wird allmählich rein blau.

Digitized by Google

0,0866 g Subst.: 0,1276 g $BaSO_4$. — 0,0112 g Subst. in 0,1052 g Campher: $\Delta = 13^0$.

$C_{14}H_{11}O_4NS_2$ (321,3) Ber. S 19,97
Gef. „ 20,24 M 327,8.

Auch aus dem vorher beschriebenen Disulfid läßt sich das *Nitro-dimethoxy-thianthren* gewinnen, wenn man es in 5 Teile konz. Schwefelsäure einträgt und nach einer Stunde die blaugrüne Lösung in Wasser gießt. Die Verarbeitung geschieht wie vorher. In beiden Fällen beträgt die Ausbeute an reiner Verbindung nicht mehr als 25 Proc. d. Th.

Amino-3-dimethoxy-6,7-thianthren (VII).

3,21 g Nitroverbindung werden mit 40 ccm Zinnchlorürlösung (1 g Zinn in 10 ccm konz. Salzsäure) und 40 ccm Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt, bis die anfangs braune Lösung hellgelb geworden ist. Nach der Filtration von ungelösten Teilen versetzt man mit konz. Salzsäure. Dann scheidet sich beim Erkalten die salzsaure Verbindung des Amins aus. Man saugt sie scharf ab, löst sie in viel Wasser unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure, filtriert vom Ungelösten ab und erhält nun beim Eingießen des Filtrates in verdünnte Natronlauge das freie Amin. Es wird zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose Nadeln. Schmelzp. 149°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer in Benzin und Benzol. In konz. Schwefelsäure geht das Amin mit grüner Farbe in Lösung.

0,0880 g Subst.: 0,1426 g $BaSO_4$. — 0,1258 g Subst.: 5,40 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{14}H_{13}O_2NS_2$ (291,24) Ber. S 22,02 N 4,80
Gef. „ 22,26 „ 4,98.

Aus dem zinnhaltigen Filtrat des salzsauren Salzes läßt sich noch der Rest des Amins herausholen. Man dampft den größten Teil der Salzsäure ab und trägt dann in überschüssige Natronlauge ein. Um die letzten Reste Zinn fortzunehmen, löst man nochmals in wenig Salzsäure und fällt erneut mit Natronlauge.

Wir haben viele Versuche ausgeführt, um aus dem *Amino-dimethoxy-thianthren* durch Oxydation chinoide Verbindungen zu erhalten. Mit den meisten Oxydationsmitteln erhielt man tiefgefärbte Lösungen oder Niederschläge, meist grüne oder blaue. Die farbigen Reaktionsprodukte erwiesen sich aber gegen alle Erwartung als außer-

Digitized by Google

ordentlich unbeständig. Sie machten meist schon nach wenigen Sekunden farblosen oder mißfarbigen Verbindungen Platz.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat. Krystallisiert aus Benzol in farblosen Blättchen. Schmelzp. 180°.

0,0696 g Subst.: 0,0987 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{15}O_3NS_2$ (333,28) Ber. S 19,22 Gef. 19,48.

Die Acetylverbindung gibt im Gegensatz zum freien Amin ziemlich beständige Oxydationsprodukte, die sich wieder als halbchinoide Salze erweisen. Ein Sulfat und ein Bromid, beides blaue Verbindungen, wurden eingehender untersucht.[1])

4. Versuche zur Gewinnung eines Diamino-dinitro-thianthrens.

Auf zwei Wegen haben wir dieses Thianthrenderivat zu erhalten versucht. Einmal wurde das unten beschriebene *Diamino-2,2'-dinitro-4,4'-diphenylsulfid* der Einwirkung von Schwefel unterworfen; dabei bildeten sich aber zähe, harzartige Reaktionsprodukte. Weiterhin wurde das dem Sulfid entsprechende Disulfid mit konz. Schwefelsäure behandelt. Aber auch hierbei blieb der in analogen Fällen erfolgende Übergang in eine Thianthrenverbindung aus. Auch bei den Acylderivaten des *Diamino-dinitro-disulfides* versagte diese Reaktion. Nebenher wurde die Beobachtung gemacht, daß bei der Reduktion der Acylverbindungen in alkalischer Lösung unmittelbar Benzothiazolderivate entstehen.[2])

Diamino-2,2'-dinitro-4,4'-diphenylsulfid.

21,7 g *Brom-2-nitro-5-anilin* wurden in 60 ccm Alkohol gelöst und in der Siedehitze eine Schmelze aus 15 g krystallisiertem Natriumdisulfid und 2 g Schwefel eingetragen. Es trat sofort eine lebhafte Reaktion ein. Die Lösung wurde noch $1^1/_2$ Stunden erhitzt. Beim Erkalten fiel ein roter Niederschlag aus, dem viel Schwefel beigemengt war. Um den roten Körper zu reinigen, wurde er in Aceton gelöst und die vom Schwefel abfiltrierte Lösung wieder mit Wasser gefällt. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt zunächst einmal aus Nitrobenzol umkrystallisiert und dann aus Eisessig oder Xylol. Rote Nadeln, Schmelzp. 211°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Benzin.

0,1002 g Subst.: 0,0817 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{10}O_4N_4S$ (306,15) Ber. S 10,48 Gef. S 11,19.

[1]) Näheres Dissertation H. Stukenbrock, Braunschweig 1927.

[2]) Die gleiche Reaktion hat K. Brand beobachtet. C. 1927, II, 743.

Digitized by Google

Diacetylverbindung. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt 245°.

0,0916 g Subst.: 0,0566 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{14}O_6N_4S$ (390,18) Ber. S 8,20 Gef. S 8,48.

Mit Natriumsulfid ließ sich das Monosulfid merkwürdigerweise nicht in nennenswerter Menge erhalten. Wird bei dem obigen Ansatz mehr Schwefel genommen, so bildet sich das *Nitro-4-amino-2-phenylmercaptan.* Aus Benzin orangegelbe Nadeln. Schmelzp. 108°.

Daraus entsteht mit Luftsauerstoff das

Diamino-2,2'-dinitro-4,4'-(diphenyldisulfid).

Citronengelbe Nadeln, Schmelzp. 178°.[1])

Diacetylverbindung. Aus Eisessig farblose Nadeln. Schmelzpunkt 263°.

0,1245 g Subst.: 0,1384 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{14}O_6N_4S_2$ (422,28) Ber. S 15,19 Gef. S 15,27.

Reduziert man mit Natriumsulfid oder Traubenzucker in alkoholisch alkalischer Lösung und säuert die heiße Lösung mit konz. Salzsäure an, so erhält man das *Methyl-2-nitro-5-(benzo-thiazol).*

Dibenzoylverbindung.[2]) In Sodalösung mit Benzoylchlorid gewonnen. Aus Nitrobenzol citronengelbe Blättchen. Schmelzp. 225°.

0,1270 g Subst.: 0,1081 g $BaSO_4$.

$C_{26}H_{18}O_6N_4S_2$ (546,4) Ber. S 11,74 Gef. S 11,72.

Wird in der gleichen Weise wie die Diacetylverbindung in

Phenyl-2-nitro-5-(benzo-thiazol)

verwandelt. Die gleiche Verbindung entsteht auch aus dem *Amino-2-nitro-4-phenylmercaptan* in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid und aus *Brom-2-nitro-5-benzoylanilin* (farblose Nadeln. Schmelzp. 166°) mit Natriumdisulfid. 6,4 g werden in 100 ccm Alkohol suspendiert, in der Siedehitze eine Schmelze von 4,8 g krystallisiertem Natriumsulfid und 0,64 g Schwefel hinzugefügt und das Ganze 1 Stunde gekocht. Beim Ansäuern mit konz. Salzsäure fällt das Benzothiazolderivat aus. Aus Eisessig schwach gelb gefärbte Nadeln. Schmelzp. 193°.

0,1180 g Subst.: 0,1084 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_8O_2N_2S$ (256,15) Ber. S 12,52 Gef. S 12,62.

---

[1]) A. **454**, 177 (1927). Durch Verwechslung bei der Niederschrift über das Mercaptan und das Disulfid gemachte falsche Angaben sind A. **462**, 316 (1928) richtig gestellt.

[2]) Diese Angaben und die folgenden über das Benzothiazolderivat stammen von Herrn A. Wolter.

Digitized by Google

Über die Oxime der drei Methyl-benzile;

von *Jakob Meisenheimer, Otto Beißwenger, Hans Otto Kauffmann, Udo v. Kummer* und *Jakob Link.*

(9. Mitteilung[1]) zur Kenntnis der Oxime und der Beckmannschen Umlagerung).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen.]

(Eingelaufen am 29. Dezember 1928.)

In einer früheren Arbeit[2]) ist gezeigt worden, daß beim *p-Methoxy-benzil* sämtliche 8 der Hantzsch-Wernerschen Theorie zufolge möglichen Oxime (4 Mono- und 4 Dioxime) auch wirklich darstellbar sind. Es erschien wichtig, die damals gezogenen Schlußfolgerungen an weiteren Beispielen zu bestätigen. Aus praktischen Gründen wählten wir die Methylbenzile und zwar haben wir alle drei möglichen Methyl-benzile untersucht, weil ein Vergleich der Oxime dieser 3 stellungsisomeren Methyl-benzile interessante Aufschlüsse über den Einfluß des Substituenten im aromatischen Kern auf die Eigenschaften der Oxime, besonders auf ihre Stabilität versprach. Es sei voraufgeschickt, daß wir alle unsere Erwartungen bestätigt fanden.

Zur *Darstellung der Oxime* diente wiederum das bewährte Verfahren, das von den *Nitro-stilbenen* ausgeht, weil dieses Verfahren das einzige ist, das in genügend einfacher Weise Oxime liefert, bei denen der Ort der Oximidogruppe von vornherein einwandfrei feststeht. Die Tabelle gibt eine Übersicht der wesentlichen Umwandlungen und Zusammenhänge. Die beigefügten Nummern 2, 3 oder 4 bedeuten dabei, daß die betreffende Reaktion bei dem 2-, 3- oder 4-Methylbenzil beobachtet ist; $R = C_6H_5$, $R_1 = -C_6H_4CH_3$ (2), $-C_6H_4CH_3$ (3) oder $-C_6H_4CH_3$ (4).

[1]) 6. Mitteilung: A. **446**, 205 (1926); 7. Mitteilung: B. **60**, 1736 (1927); 8. Mitteilung: J. pr. **119**, 315 (1928). [2]) A. **444**, 94 (1925).

Digitized by Google

1. Die Oxime des 2-Methyl-benzils

(bearbeitet von Jakob Link).[1])

Das α_1-*Monoxim* (V, *α-2-Methyl-benzil-7'-oxim*) wird aus dem *Acetaloxim* III in normaler Weise mit Eisessig, besser durch kurze Behandlung mit kalter konz. Salzsäure erhalten. Es ist die labile Form, aber immerhin ziemlich beständig; so wird es z. B. erst durch stundenlanges Kochen mit Ligroin vom Siedep. 70—90° langsam in die isomere Form umgelagert. Es ist als α-Oxim erwiesen 1. durch die Art seiner Bildung aus dem Acetaloxim, 2. durch das Verhalten seines *Benzoylderivates* bei der Verseifung (Zerfall in *Benzonitril, o-Toluylsäure* und *Benzoesäure*). Die stabile Modifikation ist das β_1-*Monoxim* (VII), das besonders glatt aus dem α_1-Oxim durch langes Stehen mit konz. Salzsäure entsteht; die Zugehörigkeit zur β-Reihe ergibt sich (außer aus der Bildung) besonders klar aus der *normalen* Verseifbarkeit des Benzoylderivats.

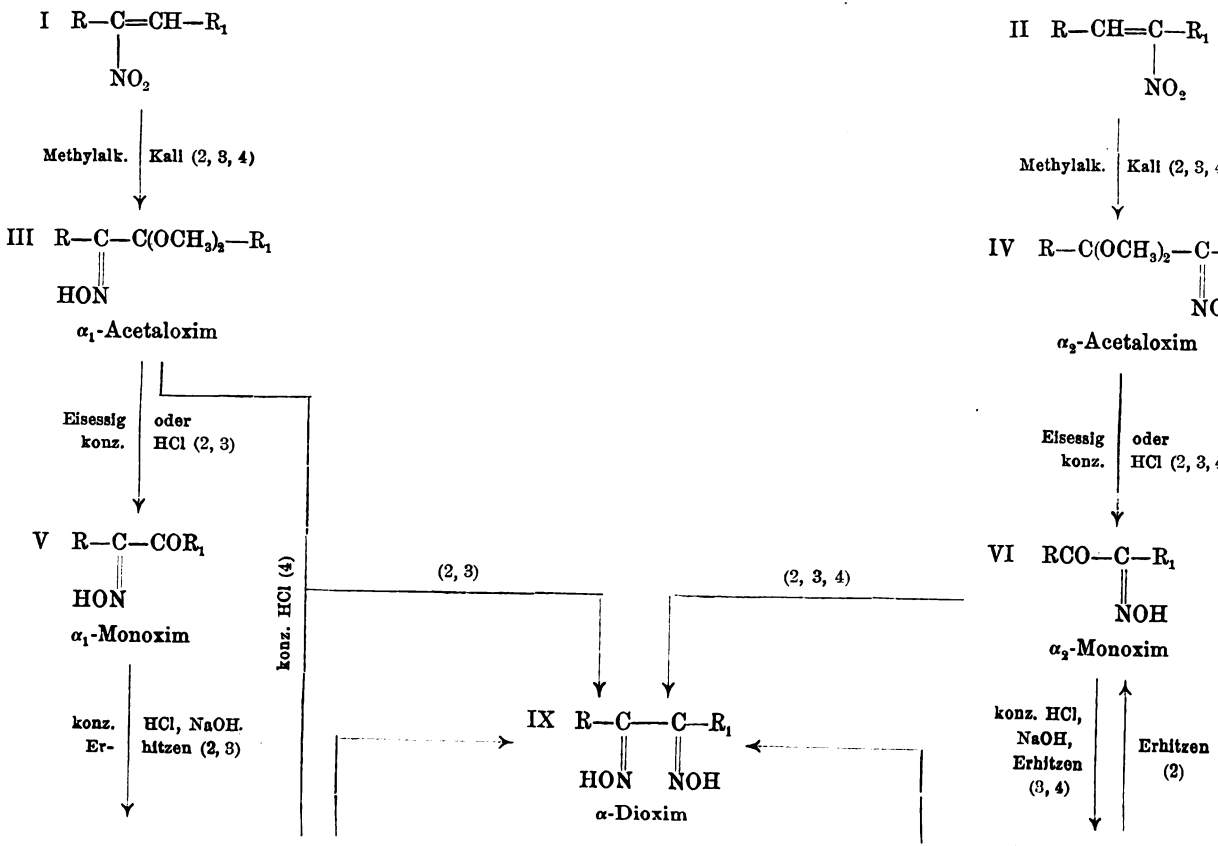
Das α_2-*Monoxim* (VI, α-2-Methyl-benzil-7-oxim) entsteht aus dem zugehörigen *Acetaloxim* (IV) ebenfalls sowohl mit Eisessig wie mit Salzsäure, ist aber viel stabiler als das α_1-Oxim, denn es läßt sich auf keine Weise in die β-Form umlagern. Es ist überhaupt *das stabilste aller bisher bekannten α-Benzilmonoxime;* als α-Oxim wird es einwandfrei charakterisiert durch die *Alkalispaltung seines Benzoylderivates in Tolunitril und 2 Mol. Benzoesäure.* Es bestätigt sich also auch in der Benzilreihe die bei den Aceto- und Benzophenonoximen gefundene Regel, daß *o-Substituenten das Oxim-hydroxyl anziehen.*

Die ungewöhnliche Beständigkeit des α_2-Monoxims gestattet die Feststellung von Eigenschaften, welche man bei anderen α-Benzil-monoximen nicht beobachten kann. Am interessantesten ist sein Verhalten gegen heiße Salzsäure und Natronlauge. *Durch beide Reagenzien erleidet das Oxim eine langsame Bechmannsche Umlagerung zweiter Art*[2]), die man sonst nur bei den Acylderivaten beobachtet, d. h. das

[1]) Inauguraldissertation Tübingen 1927.

[2]) A. Werner und A. Piguet, B. 37, 4298 (1904).

Digitized by Google



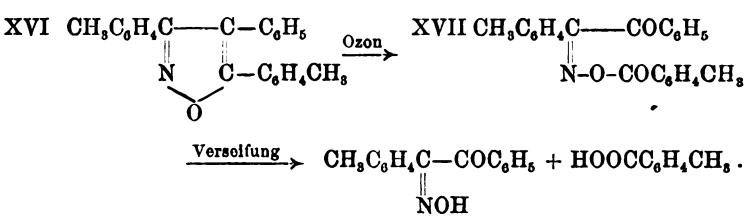
Digitized by Google

Digitized by Google

Oxim zerfällt — wesentlich schwieriger als die Acylverbindungen — *in Tolunitril und Benzoesäure*; offenbar würden alle α-Benzil-monoxime in gleicher Weise reagieren, wenn sie nicht zu rasch in die gegen Säure und Alkali viel beständigeren β-Formen umgewandelt würden.

Die Beobachtung ist noch aus einem anderen Grunde von Wichtigkeit: Sie widerlegt von neuem den von O. Brady und G. Bishop[1]) geäußerten Zweifel an der *konfigurativen Zusammengehörigkeit der Benzil-monoxime und ihrer Säurederivate.* Die genannten Autoren sind der Ansicht, es müsse mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß mit der Acylierung der Benziloxime jedesmal eine sterische Umkehrung verbunden sei, daß also die durch Acylierung der α-Oxime erhaltenen Säurederivate in Wirklichkeit β-Konfiguration hätten und umgekehrt. Nachdem nunmehr gezeigt ist, daß auch die α-Benzil-monoxime selbst, wenn sie gegen umlagernde Mittel genügend stabil sind, die gleiche Spaltung erleiden wie die aus ihnen gewonnenen Benzoylverbindungen, muß jeder Zweifel an der Identität der räumlichen Anordnung schwinden: *Die Neigung zur Beckmannschen Umlagerung zweiter Art ist eine typische Eigenschaft der α-Konfiguration bei Benzil-monoximen.*

Obwohl das α_2-Oxim sich auf keine Weise in das β_2-Oxim umlagern läßt, ist es durchaus nicht etwa das allein existierende von den beiden möglichen Stereoisomeren, auch das *β_2-Oxim* hat sich darstellen lassen, und zwar auf folgendem, allerdings recht mühevollen Wege: *2-Methyl-7-nitro-stilben* (II) liefert beim Erhitzen mit Natronlauge *β-Phenyl-α, γ-di-[o-tolyl]-isoxazol* (XVI) und dieses läßt sich, analog wie



[1]) Soc. 127, 1858 (1925); J. Meisenheimer, P. Zimmermann und U. v. Kummer, A. 446, 211 (1926).

Digitized by Google

früher bei anderen Triaryl-isoxazolen gezeigt, oxydativ zum *o-Toluyl-derivat des gesuchten β_2-Oxims* (XVII) aufspalten; die Verseifung führt dann zum Oxim selbst.

Zum Vergleich haben wir auch das *o-Toluyl-derivat des α_2-Oxims* dargestellt; die beiden Stoffe sind voneinander scharf unterschieden, nicht nur durch den Schmelzpunkt, sondern, wie erwartet, besonders auch durch ihr Verhalten bei der Verseifung: Die α-Verbindung zerfällt dabei in Tolunitril, *o*-Toluylsäure und Benzoesäure, die β-Verbindung wird, wie schon erwähnt, normal verseift und beweist eben dadurch ihre Zugehörigkeit zur β-Reihe.

Gegen unser Erwarten gelingt die *Umlagerung des β_2-Oxims in das α_2-Oxim* nur schwierig: Es verhält sich gegen Salzsäure und Natronlauge analog dem α_2-Oxim, d. h. bei monatelangem Stehen mit kalter konz. Salzsäure bleibt es unverändert, beim Kochen mit Salzsäure oder mit Natronlauge zerfällt es allmählich in Tolunitril und Benzoesäure, liefert also die gleichen Spaltprodukte wie die α-Form. Das ist offenbar so zu erklären, daß die erwartete Umlagerung tatsächlich eintritt, das entstandene α-Oxim aber sofort Zerfall erleidet; das nicht zersetzte Oxim war immer noch unverändertes β-Oxim. Die Umwandlung in das α_2-Oxim ließ sich aber schließlich unter fast völliger Vermeidung der unerwünschten Weiterzersetzung durch *8—9-stündiges Erhitzen für sich auf 100°* herbeiführen.

Die Entstehung des Toluylsäurederivats des β_2-Oxims (XVII) durch Oxydation des Isoxazols (XVI) ist indessen nicht allein, wie oben dargelegt, präparativ von Bedeutung, sondern es gebührt ihr auch noch aus einem anderen Grunde hohes Interesse. Die oxydative Aufspaltung der Isoxazole zu Acyl-β-benziloximen hat, wie bekannt, den Anstoß zur Revision unserer Anschauungen über die Konfiguration der Oxime gegeben. In den beiden Fällen, in denen die Reaktion bisher durchgeführt war, übertrafen die β-Formen, deren Benzoylderivate als Oxydationsprodukte entstanden, die zugehörigen α-Monoxime weitaus an Beständigkeit und es war deshalb — trotz der Kontrollversuche — die Möglichkeit nicht ganz von der Hand zu weisen, daß die

Digitized by Google

β-Derivate ihre Entstehung einer nachträglichen Umlagerung verdankten. Hier aber, bei den Oximen des 2-Methylbenzils, liegen die Stabilitätsverhältnisse umgekehrt, das β_2-Monoxim ist labiler als das α_2-Monoxim, bei der Ringsprengung entsteht also die weniger beständige Form; eine Umlagerung kann somit als ausgeschlossen gelten.

Bekanntlich haben R. Kuhn und F. Ebel[1]) Einspruch dagegen erhoben, daß man überhaupt auf Ringsprengungen und Ringschlüsse Konfigurationsbeweise aufbauen könne. Da Kuhn trotz des Widerspruchs[2]), den seine Ansichten gefunden haben, darauf beharrt[3]) und da andererseits die Frage für die Raumchemie der Oxime von grundsätzlicher Bedeutung ist, muß ich hier auf die Gegenäußerung von Kuhn und Ebel[3]) auf meine Erwiderung[4]) in Kürze eingehen.

Kuhn und Ebel bestreiten, daß bei der von ihnen untersuchten Aufspaltung des Äthylenoxyd-rings der Eintritt einer Waldenschen Umkehrung vorauszusehen gewesen sei. Ich bin auch heute noch der gegenteiligen Meinung: Nachdem 1. B. Holmberg[5]) gezeigt hatte, daß die Äpfel-lactonsäure unter geeigneten Bedingungen unter Konfigurationswechsel in Äpfelsäure übergeht und 2. durch J. Böesecken[6]) und seine Mitarbeiter bekannt war, daß *Cyclopenten-oxyd* zum *trans*-Diol aufgespalten wird, war meiner Ansicht nach zu erwarten, daß auch bei der Wasseranlagerung an die *cis*-Glycid-dicarbonsäure Konfigurationswechsel eintreten werde. Nach Kuhn und Ebel hätte eine Voraussage über den mutmaßlichen Verlauf der Reaktion zugunsten des „normalen" Verlaufs ausfallen müssen, und zwar deshalb, weil es bekannt sei, daß die Anlagerung von OH-Gruppen sich so vollziehe, wie es bei modellmäßiger Betrachtung zu erwarten sei. Als Beispiel wird die Bildung der Mesoweinsäure bei der Oxydation der Malein- und der Traubensäure durch Oxydation der Fumarsäure angeführt. Aber in diesem Falle handelt es sich nicht, wie bei der Aufspaltung des Äthylenoxyd-rings, um die *Anlagerung von Wasser*, also von H und OH, sondern eben um eine Oxydation, d. h. um die *Aufnahme von 2 OH-Gruppen*; diese beiden Vorgänge aber sind ebensowenig miteinander vergleichbar wie die Addition von Halogen mit der von Halogenwasserstoff.

Der Kernpunkt der ganzen Streitfrage liegt in dem Satz: Eine

---

[1]) B. 58, 923 (1925).

[2]) J. Böesecken, B. 58, 1470 (1925); J. Meisenheimer, B. 58, 1491 (1925). [3]) B. 58, 2088 (1925). [4]) B. 58, 1491 (1925).

[5]) J. pr. 88, 575 (1913).

[6]) Bezüglich der Literatur vgl. man J. Böesecken, B. 58, 1470 (1925). Das eine Zitat muß dort heißen: R. 39, 183—186 (nicht 103 bis 106).

Digitized by Google

Neuordnung der Radikale erfolgt nicht, wenn die Atome, die das Zentrum der raumchemischen Betrachtung bilden, von der Reaktion nicht berührt werden. Nach Kuhn und Ebel steht diese Behauptung im Widerspruch mit zahlreichen Beobachtungen. Angeführt wird in erster Linie die wichtige Arbeit von H. Phillips[1]), daß bei der Verseifung von Toluol-sulfoestern optische Umkehrung eintritt, obwohl nach Ansicht von Kuhn und Ebel die Substitution nicht unmittelbar am asymmetrischen Kohlenstoffatom Platz greift. Wir können uns ein Eingehen auf diesen Punkt ersparen, nachdem erst kürzlich wieder W. Hückel[2]), sich der Ansicht von Phillips selbst anschließend, auseinandergesetzt hat, daß die Reaktion sehr gut als völlig normale Waldensche Umkehrung aufgefaßt werden kann und sicherlich auch aufzufassen ist.

Eine Reihe von Umlagerungen, die bei der Verseifung von Estern, Amiden usw. bei den Dimethylbernsteinsäuren, bei den Truxillsäuren und auf dem Gebiete der Terpene beobachtet sind, scheiden hier ohne weiteres aus, weil Kuhn und Ebel selbst zugeben, daß „man natürlich annehmen muß, daß diejenigen Atome, die formell als Zentrum der Umlagerung erscheinen, in allen angeführten Fällen irgendwie in Mitleidenschaft gezogen werden — auch dann, wenn dies auf Grund der Formelgleichung nicht unmittelbar ersichtlich ist."

Von all den von Kuhn und Ebel angezogenen Beispielen bleibt somit nur *eine* Reihe übrig, die vielfach beobachteten Übergänge von Maleinsäure- in Fumarsäure-abkömmlinge. Ob diese Umwandlungen in ähnlicher Weise wie die vorerwähnten, d. h. durch Bildung von Allenkörpern[3]) oder eher von äußerst lockeren Additionsprodukten oder auch nur durch Annäherung des umlagernden Katalysators an die doppelte Bindung[4]) zu erklären sind, muß dahingestellt bleiben; jedenfalls aber ist wohl nicht daran zu zweifeln, daß die beiden Äthylenkohlenstoffatome, die Zentren der stereochemischen Betrachtung, sich irgendwie an der Reaktion beteiligen.

Es ist klar, daß durch die in den beiden letzten Absätzen behandelten Beobachtungen die Bedeutung des vorher angeführten Satzes eine Einschränkung erfährt, insofern, als man eben nur sehr selten bei irgendeiner Reaktion in aller Sicherheit behaupten kann, daß bestimmte Teile der Molekel nicht in Mitleidenschaft gezogen werden. Aber bei den Ringsprengungen und Ringschließungen, die zur Konfigurationsbestimmung von Oximen benutzt worden sind, liegt nicht die leiseste Andeutung für ein Mitreagieren des Molekelteils, dem die stereochemische Betrachtung gilt, vor. Eine Umlagerung ist daher in hohem Grade unwahrscheinlich, und es besteht nicht der

[1]) Soc. **123**, 44 (1923). [2]) Z. Ang. **1926**, 849.

[3]) Vgl. W. Hückel, Z. Ang. **1926**, 848.

[4]) Vgl. dazu H. Meerwein, B. **58**, 1266 (1925); B. **61**, 1840, Anm. 3 (1928).

Digitized by Google

geringste Grund, die Richtigkeit dieser Konfigurationsbeweise anzuzweifeln.

Einen sicheren Beweis dafür, daß es nicht statthaft sei, aus der Fähigkeit zur Ringbildung Schlüsse auf die Konfiguration zu ziehen, erblickt R. Kuhn[1]) in dem Verhalten der *trans-Hexahydro-o-phtalsäure* bei der Anhydridbildung. Durch eine Reihe von Messungen hat er es wahrscheinlich gemacht, daß von den verschiedenen, nach Sachse für die genannte Säure möglichen einzelnen Schwingungszuständen diejenigen die weitaus begünstigtsten sind, in denen die Carboxyle einen zur Anhydridbildung viel zu großen Abstand voneinander besitzen. Da nun trotzdem leicht Anhydridbildung eintritt, folgert Kuhn, daß Ringschlüsse für die Führung von Konfigurationsbeweisen nicht verwendbar sind. Aber diese Schlußfolgerung ist in ihrer Allgemeinheit vollkommen unrichtig: Bei der Untersuchung von Kuhn über die Hexahydro-phtalsäuren handelt es sich um ein ganz anderes Problem als bei den Arbeiten, in denen bisher Ringschlüsse und -öffnungen zur Konfigurationsbestimmung benutzt worden sind. Die verschiedenen Raumformeln der Hexahydro-phtalsäuren, zwischen denen Kuhn durch seine Messungen entscheiden will, sind keine starren Gebilde, sondern stellen nur verschiedene Schwingungszustände ein- und derselben Grundform dar, die sich, wie auch Kuhn selbst annimmt, miteinander im Gleichgewicht befinden; auf die Lage des Gleichgewichts aber kann selbstverständlich aus der Ringbildung kein Schluß gezogen werden, da schon das Vorhandensein geringer Mengen der zum Ringschluß geeigneten Form zur völligen Anhydridbildung genügt. Bei den Oximen dagegen und bei den *cis, trans*-isomeren Äthylenabkömmlingen ist die Voraussetzung für die Gültigkeit des Konfigurationsbeweises ja gerade, daß die isomeren Formen unter den Versuchsbedingungen *nicht* ineinander übergehen. Diese Fälle werden daher durch die bei den Hexahydro-phtalsäuren gemachten Beobachtungen in keiner Weise berührt.

Vergleicht man die *Farben der Natriumsalze der vier 2-Methyl-benzilmonoxime* miteinander, so kommt man zu einem Ergebnis, das farbtheoretisch interessant ist. Bei den gewöhnlichen Benzil-monoximen besteht bekanntlich ein sehr beträchtlicher Unterschied in den Farben der Natriumsalze, die Lösung des labilen α-Oxims in Natronlauge ist viel tiefer gelb als die des stabilen β-Oxims. Ebenso ist das Natriumsalz unseres α_1-Oxims tiefer farbig als das des β_1-Oxims, und zwar ergab eine oberflächliche kolorimetrische Messung für das labile α_1-Oxim eine etwa doppelt so

[1]) R. Kuhn und A. Wassermann, Helv. chim. acta 11, 57 (1928).

Digitized by Google

starke Färbung wie für das stabile β_1-Oxim. Beim α_2- und β_2-Oxim aber, bei denen die Stabilitätsverhältnisse umgekehrt liegen, ist auch die Intensität der Farbe der Natriumsalzlösungen entgegengesetzt: Das Natriumsalz des (labileren) β_2-Oxims ist deutlich dunkler gelb als das des (stabilen) α_2-Oxims, allerdings ist der Unterschied nicht so groß wie beim α_1- und β_1-Oxim, dementsprechend, daß auch die Stabilitätsverschiedenheit verhältnismäßig gering ist. Offensichtlich besteht bei diesen beiden Verbindungspaaren, bei denen der Farbunterschied nur durch den räumlichen Bau bedingt ist, ein inniger Zusammenhang zwischen Farbe und Stabilität: das labilere, also energiereichere Salz ist zugleich das tiefer gefärbte. Ähnliche Beobachtungen liegen bereits vor: Nach F. Heim[1]) ist das sich stets als Hauptprodukt bildende, also doch wohl auch stabilere *7-Nitrostilben* hellgelb, das Isomere intensiv gelb bis grüngelb; nach A. Hantzsch ist von den beiden *Diazosulfonaten* die labile *syn*-Verbindung tieforange, die stabilere *trans*-Form hellgelb.[2])

Dioxime.

Die beiden α-Monoxime liefern bei weiterer Oximierung glatt ein und dasselbe Dioxim, als α-Dioxim (IX) gekennzeichnet durch seinen hohen Schmelzpunkt, seine Schwerlöslichkeit und die normale Verseifbarkeit seiner Dibenzoylverbindung. *Es ist das beständigste Benzil-α-dioxim*, das bisher beschrieben worden ist, denn es läßt sich nicht in ein stereoisomeres Dioxim umlagern.

Die Oximierung der beiden β-Monoxime führt dagegen zu zwei verschiedenen Dioximen, vom β_1-Monoxim gelangt man zum γ-, vom β_2-Monoxim zum δ-Dioxim. Beide sind typische *amphi-Dioxime* (XI u. XII), vom α-(*anti*)-Dioxim unterschieden durch viel größere Löslichkeit, niederen Schmelzpunkt, geringere Beständigkeit und besonders durch das *Verhalten der Diacyl-verbindungen bei der Verseifung*:

[1]) B. 44, 2018 (1911).

[2]) V. Meyer u. P. Jacobson, Lehrb. d. org. Chemie, Bd. II, Teil I, S. 286.

Digitized by Google

Es entsteht das *Furazan* (XV). Es ist sehr bemerkenswert, daß die Umlagerung der beiden *amphi*-Dioxime in diesem Falle nicht das *β-Dioxim* ergibt, sondern *α-Dioxim*. Nach dem, was oben über die Beständigkeit des *α-Dioxims* berichtet ist, kann dieser Verlauf der Umlagerung nicht wundernehmen; offenbar ist beim 2-Methylbenzil das *α*-Dioxim das stabilste von allen Dioximen, also, was besonders hervorgehoben werden muß, auch beständiger als das *β*-Dioxim, und daher tritt das *α*-Dioxim als Endprodukt aller sterischen Umwandlungen auf. Es ist uns infolgedessen überhaupt nicht gelungen, daß *β*-Dioxim, das sonst aus allen anderen Dioximen durch Umlagerung ohne jede Schwierigkeit gewonnen werden kann, darzustellen. Die überaus große Beständigkeit des *α*-(*anti*)-Dioxims ist natürlich ebenso, wie die des α_2-(*anti*)-Monoxims, auf die anziehende Wirkung des *o*-Substituenten auf das Oxim-hydroxyl zurückzuführen.

Im Widerspruch mit den hier gefundenen Tatsachen über den Einfluß *o*-ständiger Substituenten auf die Konfiguration der Oximidogruppe stehen Beobachtungen von A. Werner und C. Bloch[1]) und von L. Tschugaeff[2]) über die *2,2'-Dichlor-benzildioxime*. Nach unseren Erfahrungen sollte man erwarten, daß auch in diesem Falle das *α*-(*anti*)-Dioxim das stabilste sei, nach den genannten Autoren ist dem aber nicht so, sondern die von ihnen beschriebene beständigste Form gehört nach ihren Eigenschaften eher der *β*-(*syn*)-Reihe an (Leichtlöslichkeit in Äther und Eisessig, Unfähigkeit zur Komplexsalzbildung; nur der hohe Schmelzpunkt (270°) spricht für *α*-Konfiguration). Die Nichtübereinstimmung ist um so auffälliger, als nach unseren Untersuchungen über die Aceto- und Benzophenonoxime den Halogenen eine noch viel stärker richtende (anziehende) Wirkung auf das Oxim-hydroxyl zukommt als der Methylgruppe.

Die beiden *amphi*-Dioxime liefern bei der *Oxydation* zwei schon auf den ersten Blick krystallographisch vollkommen verschiedene *Furoxane*. Das *α*-Furoxan (XIII) aus dem *γ*-Dioxim krystallisiert in Nadeln vom Schmelzp. 101°, das *β*-Furoxan (XIV) aus dem *δ*-Dioxim bildet würfelähnliche Krystalle vom Schmelzp. 86—87°; die Mischprobe gibt kräftige Depression. Dagegen führt die Oxydation

[1]) B. 32, 1984 (1899). [2]) B. 41, 1682 (1908).

Digitized by Google

des α-Dioxims zu einem Gemisch beider Furoxane (Schmelzpunkt unscharf um 90°), das bei der Reduktion ein Gemenge von γ- und δ-Dioxim liefert, wie durch Überführung in die Dibenzoylderivate (Schmelzpunkt unscharf 115 bis 120°) eindeutig bewiesen werden konnte. Das α-Furoxan dagegen gibt bei der *Reduktion* in guter Ausbeute reines γ-Dioxim zurück; mit dem β-Furoxan konnte die Reduktion wegen Materialmangels nicht durchgeführt werden.

II. Oxime des 3-Methyl-benzils

(bearbeitet von H. O. Kauffmann u. O. Beißwenger).[1])

Die Darstellung des Ausgangsmaterials, der *3-Methyl-7-* und *-7'-nitrostilbene* bereitete nicht unerhebliche Schwierigkeiten; es scheint, als ob die *m*-ständige Nitrogruppe die Kondensierbarkeit der Carbonyl- mit der Methylengruppe ungünstig beeinflußt. Im besonderen gelang die Gewinnung des 3-Methyl-7'-nitrostilbens erst nach jahrelangen Bemühungen; näheres findet man im Versuchsteil.

Die Umwandlung in die *Acetaloxime* (III und IV) vollzog sich ohne Schwierigkeiten. Eisessig oder kurze Einwirkung von kalter konz. Salzsäure führt zu den beiden *α-Monoximen.* Deren Verhalten ist normal. Das α_1-Monoxim ist mäßig beständig, das α_2-Monoxim sehr labil und geht schon beim Erwärmen im indifferenten Lösungsmittel in das *β_2-Monoxim* über. Das *Benzoylderivat des α_1-Monoxims* zerfällt *bei der Verseifung* mit kalter Natronlauge in je 1 Mol. Benzonitril, Benzoesäure und Toluylsäure; ein Acylderivat des α_2-Monoxims darzustellen, gelang wegen dessen großer Unbeständigkeit nicht. β_1- und β_2-Monoxim gehen aus den α-Monoximen oder auch direkt aus den Acetaloximen bei längerer Einwirkung von konz. Salzsäure hervor. Sie sind sehr beständig, ihre Natriumsalze sind heller orange als die der (labileren) α-Monoxime, die Acylderivate geben bei der Verseifung die Oxime quantitativ zurück. Die beiden α-Monoxime liefern bei vorsichtiger Weiteroximierung ein und dasselbe *α-Dioxim*, die β-Monoxime dagegen

[1]) Inauguraldissertationen Tübingen 1926 und 1929.

Digitized by Google

geben wieder zwei zweifellos verschiedene (*amphi*)-Dioxime, β_1- das γ-, β_2- das δ-Dioxim, die sich durch ihren Schmelzpunkt deutlich (um über 20°) unterscheiden und bei der Mischprobe starke Depression geben.

Von den *Dioximen* ist das α-Dioxim, wie üblich, das weitaus höchstschmelzende und schwerstlösliche. Durch Erhitzen auf 160—180° wird es rasch in das β-Dioxim umgelagert, dagegen gelingt die Überführung nicht durch Kochen mit Natronlauge. Das α-Dioxim ist also beständiger als das α-Benzildioxim. Damit steht im Einklang, daß auch das γ- sowie das δ-Dioxim beim Kochen mit Natronlauge nicht in β-, sondern in α-Dioxim umgelagert werden. Wie bereits erwähnt, entstehen bei vorsichtiger Oximierung in der Kälte aus den beiden β-Monoximen nur die beiden *amphi*-Dioxime, in der Wärme dagegen liefert das β_1-Monoxim viel α-Dioxim neben wenig γ-Dioxim, wogegen beim Oximieren des β_2-Monoxims in kochender Natronlauge als Hauptprodukt β-Dioxim auftritt, dem wenig α-Dioxim beigemischt ist. Woher in diesem Falle das β-Dioxim stammt, ist schwierig zu verstehen, da als erstes Oximierungsprodukt auch unter diesen Umständen das δ-Dioxim erwartet werden sollte und dieses durch kochende Natronlauge in α-Dioxim verwandelt wird; man geht daher wohl nicht fehl, wenn man annimmt, daß bei der Oximierung in der Hitze das δ-Dioxim gar nicht entsteht, sondern ein hypothetisches Zwischenprodukt sich direkt in das β-Dioxim umwandelt. Andrerseits darf man natürlich nicht außer acht lassen, daß bei diesen Umwandlungen minimale katalytische Einflüsse von ausschlaggebender Bedeutung sein können.[1]) β-Dioxim wird durch Kochen mit Natronlauge nicht verändert. Das γ-Dioxim wird schon durch langes Kochen mit Benzol allmählich in α-Dioxim umgelagert, beim δ-Dioxim konnten wir diesen Übergang nicht feststellen.

---

[1]) Auch beim γ-Dioxim wurde ein einziges Mal eine spontane Umlagerung im Verlaufe der Darstellung in das β-Dioxim beobachtet, doch konnte der Vorgang nicht reproduziert werden.

Digitized by Google

Das *Dibenzoylderivat des α-Dioxims* wird durch Natronlauge fast vollständig wieder zum α-Dioxim verseift, das des *β-Dioxims* liefert zwar auch β-Dioxim zurück, ein wesentlicher Bruchteil aber verfällt der totalen Spaltung in Benzoesäure. Die Verseifung des *Dibenzoyl-γ-dioxims* erfolgt leicht und führt glatt zum Anhydrid, dem *Phenyl-[3-methyl-phenyl]-furazan* (XV), das *Dibenzoyl-δ-dioxim* setzt der Verseifung etwas größeren Widerstand entgegen, liefert aber ebenfalls glatt das Furazan. Es ist bereits oben erwähnt, daß die zwei *amphi*-Dioxime durch Kochen mit Natronlauge in das α-Dioxim übergeführt werden. In beiden Fällen geht indessen diese Umlagerung nur recht langsam und schwierig und ein beträchtlicher Anteil wird in das *Furazan* umgewandelt. Wir sehen also hier die Beobachtung bestätigt, die wir schon oben beim α_2-Monoxim der *o*-Reihe (VI) gemacht haben, daß nämlich die Oxime, falls sie nur hinreichend beständig sind, d. h. keine Umlagerung erleiden, dieselben Zerfallsreaktionen geben, wie ihre Acylderivate. Aber *die Acylderivate reagieren sehr viel schneller.* Die Ursache dafür sehe ich in der *Vergrößerung des Dipolmoments*[1]*, die mit der Acylierung der Hydroxylgruppe verbunden ist. Auf die gleiche Weise erklärt sich auch sehr einfach, warum Phosphorpentachlorid den Eintritt der Beckmannschen Umlagerung so sehr begünstigt.* Offenbar entsteht als Zwischenprodukt ein Phosphorsäureabkömmling, etwa $R_2C{=}N.O.PCl_4$, der eine gegenüber dem Oxim selbst weit erhöhte Reaktionsfähigkeit besitzt. Analog dürfte Beckmannsches Gemisch wirken.

Die *Oxydation der beiden amphi-Dioxime* führt zu zwei verschiedenen *Furoxanen* (XIII und XIV), die zwar nahe beieinander schmelzen (75,5 und 77,5°), aber starke Mischdepression (um 14,5°) zeigen. Beide Furoxane lassen sich durch *Reduktion* in das Dioxim zurückverwandeln, aus dem sie entstanden sind.

---

[1]) Vgl. H. Meerwein, B. 61, 1840, Anm. 3 (1928).

Digitized by Google

III. Oxime des 4-Methyl-benzils

(bearbeitet von U. v. Kummer und O. Beißwenger).[1])

Es gelang nur die Darstellung von *3 Monoximen* (α_2-, β_1- und β_2-; VI, VII und VIII); das α_1-Acetaloxim (III) ist so beständig, daß seine Verseifung sowohl mit Eisessig als mit Salzsäure sogleich über das α_1-Monoxim hinaus zum β_1-Oxim führt, weil die Verseifung überhaupt nur durch ziemlich energische Bedingungen herbeigeführt werden kann. Das α_2-Monoxim ist recht stabil, es läßt sich z. B. stundenlang ohne wesentliche Veränderung mit Alkohol kochen. Die Benzoylderivate zeigen normales Verhalten gegen Natronlauge. Die Farbe der Natriumsalzlösung des (labilen) α_2-Monoxims ist rotgelb, des (stabilen) β_2-Oxims reingelb.

Die vier *Dioxime* waren auf dem vielfach beschriebenen Wege ohne Schwierigkeit zu gewinnen. Das *β-Dioxim ist das beständigste* von ihnen, alle anderen lassen sich in das β-Dioxim umlagern. Die beiden *amphi*-Dioxime unterscheiden sich sowohl durch ihren Schmelzpunkt, als auch besonders den ihrer *Benzoylderivate* (137° bzw. 119°) scharf voneinander. Sie sind von annähernd gleicher, ziemlich großer Stabilität (die Stabilität ist größer als die des γ-Benzil-dioxims) und liefern bei der Oxydation zwei sicher verschiedene *Furoxane* (XIII und XIV). Der Übergang in das *Furazan* (XV) vollzieht sich mit üblicher Leichtigkeit.

Beschreibung der Versuche.[2])

Darstellung der Ausgangsmaterialien.

m- und *p-Xylylbromid* werden durch Bromieren der Xylole im Sonnenlicht bei Zimmertemperatur in mäßiger Ausbeute (etwa 50 Proc.) gewonnen. *o-* und *m-Xylylchlorid* werden am besten nach der von Th. Posner und G. Schreiber[3]) für letzteres angegebenen Vor-

[1]) Inauguraldissertationen Tübingen 1926 u. 1929.

[2]) Wesentlich genauere Angaben über experimentelle Einzelheiten, als sie hier mitgeteilt sind, findet man in den bereits angeführten Dissertationen.

[3]) B. 57, 1137 (1924).

Digitized by Google

schrift dargestellt. Verwendet man an Stelle von Quarzkolben *Jenaer* Glas und statt Uviol- Quecksilberlampen, so leiden die Ausbeuten nur wenig. Die Umsetzung der Chloride und Bromide mit Cyankalium zu den *Xylyl-cyaniden* in alkoholisch-wäßriger Lösung[1]) verläuft glatt (mit 80 Proc. Ausbeute). Die Überführung der Nitrile in die *Tolyl-nitro-acetonitrile* gelingt bei Verwendung von Kaliumäthylat[2]) sehr gut. Zur Verseifung und Abspaltung der Nitrilgruppe empfiehlt sich das von J. Meisenheimer und W. Lamparter[3]) beschriebene Verfahren mit anschließender Reinigung der *Tolyl-nitro-methane* über die in Natronlauge schwer löslichen Natriumsalze. Es genügt, die Natriumsalze scharf abzusaugen und auf Ton abzupressen, ein Auswaschen ist überflüssig. Aus der Lösung der Natriumsalze werden die Tolyl-nitro-methane durch langes Einleiten von Kohlendioxyd in Freiheit gesetzt und mit Äther aufgenommen; beim *o*-Tolyl-nitro-methan war die Ätherlösung meist zunächst bräunlichrot, entfärbte sich aber fast völlig beim Trocknen mit Chlorcalcium. Eine Vakuumdestillation der Tolyl-nitro-methane ist nicht erforderlich und empfiehlt sich nicht.

Bei der Darstellung der 3 Toluyl-aldehyde folgten wir den Vorschlägen von Th. Posner und G. Schreiber.[4])

I. Oxime des 2-Methylbenzils.

2-Methyl-7-nitrostilben.

Kondensation nach E. Knövenagel und L. Walter[5]): Ein Gemisch von 11,2 g ($^1/_{10}$ Mol) Benzaldehyd und 15,5 g ($^1/_{10}$ Mol) *o*-Tolylnitro-methan wird mit 0,3 g Soda, 0,75 g Methylaminchlorhydrat, sowie 20 Tropfen Alkohol versetzt und mehrere Wochen im Dunkeln verschlossen stehen gelassen. Allmählich bilden sich in der Flüssigkeit große gelbe Krystalle. Ausbeute 25 g (= 98 Proc.) vom Schmelzpunkt 90,5°; aus wenig Alkohol umkrystallisiert schmilzt das Nitrostilben bei 92°. Es bildet gelbe, blättrige Krystalle und ist in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol leicht schon in der Kälte löslich. Beim Kochen löst es sich ebenfalls leicht in Eisessig, Äther, Methyl- und Äthylalkohol, schwerer in Ligroin und Petroläther.

---

[1]) H. Wren, Inauguraldissertation Tübingen 1904, S. 6.
[2]) J. Meisenheimer u. K. Weibezahn, B. **54**, 3201 (1921).
[3]) A. **444**, 99 (1925).
[4]) B. **57**, 1131 (1924).
[5]) B. **37**, 4509 (1904).

Digitized by Google

0,1260 g Subst.: 0,3470 g CO_2, 0,0646 g H_2O. — 0,1898 g Subst.: 10,1 ccm trockn. N (18°, 727 mm).

$C_{15}H_{13}O_2$ (239,11)	Ber.	C 75,28	H 5,49	N 5,86
	Gef.	„ 75,13	„ 5,74	„ 5,97.

Aus den Mutterlaugen ließen sich in geringer Menge Nebenprodukte gewinnen, von denen eines nach dem Umkrystallisieren aus viel Alkohol bei 195° unter Gasentwicklung schmolz. Farblose, mäßig schwer lösliche Blättchen. Die Analyse stimmt am besten darauf, daß zur Bildung der Substanz 2 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Tolyl-nitromethan unter Austritt von Kohlendioxyd und Wegoxydation von vier Wasserstoffatomen zusammengetreten sind. Unlöslich in Natronlauge.

5,169 mg Subst.: 15,100 mg CO_2, 2,51 mg H_2O. — 3,361 mg Subst.: 0,133 ccm N (20,5°, 746 mm).

$C_{21}H_{17}O_2N$ (315,15)	Ber.	C 79,96	H 5,43	N 4,46
	Gef.	„ 79,67	„ 5,43	„ 4,52.

α-2-Methyl-benzil-7-oxim-7',7'-dimethylacetal (α_2-Acetaloxim).

Wird nach dem schon wiederholt beschriebenen Verfahren[1]) aus 2-Methyl-7-nitrostilben gewonnen. Es empfiehlt sich, nicht mehr als 5 g Nitrostilben auf einmal zu verarbeiten, bei der Zugabe desselben zu dem dünnen Brei des eingedampften methylalkoholischen Kalis (die Schmelze wird dabei vorübergehend orangerot) mit der Temperatur des Ölbades nicht über 150—155° zu gehen und erst später etwas stärker zu heizen. Aus 45 g Nitrostilben werden so 33—34 g Rohprodukt vom Schmelzp. 171° gewonnen, entsprechend einer Ausbeute von 60—65 Proc. Durch Umlösen aus viel heißem Methylalkohol erhält man das *Acetaloxim* rein; Schmelzp. 179°. Schöne würfelige Krystalle, schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

0,1613 g Subst.: 0,4216 g CO_2, 0,0991 g H_2O. — 0,1742 g Subst.: 8,0 ccm trockn. N (20°, 738 mm).

$C_{17}H_{19}O_3N$ (285,16)	Ber.	C 71,54	H 6,71	N 4,91
	Gef.	„ 71,31	„ 6,87	„ 5,19.

α-2-Methylbenzil-7-oxim (α_2-Monoxim).

Das α_2-Oxim kann durch 6—7stündiges Erhitzen des *α_2-Acetaloxims* in Eisessig auf siedendem Wasserbad gewonnen werden. Besser ist jedoch folgendes Verfahren:

[1]) A. 355, 286 (1907).

Digitized by Google

Fein zerriebenes reines α_2-Acetaloxim wird in einer Reibschale mit konz. Salzsäure übergossen und innig verrührt. Die Farbe ändert sich dabei nur wenig, sonst sind die Erscheinungen ganz ähnlich wie beim β-4'-Methoxy-benzil-7'-oxim[1]), und auch die weitere Gewinnung geschieht ebenso, die Reaktionsdauer kann jedoch auf 10 Stunden herabgesetzt werden. Die Ausbeute ist quantitativ. Das Rohprodukt schmilzt bei 115—117°. Beim Umlösen aus ganz schwach verdünntem Alkohol erhält man durch langsames vorsichtiges Abkühlen schöne Krystalle vom Schmelzp. 117 bis 118°. Das α_2-Oxim löst sich in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht, schwerer nur in Schwefelkohlenstoff und vor allem Ligroin und Petroläther.

0,1944 g Subst.: 0,5370 g CO_2; 0,1001 g H_2O. — 0,1622 g Subst.: 8,6 ccm trockn. N (19°, 737 mm).

$C_{15}H_{13}O_3N$ (239,11)	Ber.	C 75,28	H 5,49	N 5,86
	Gef.	„ 75,36	„ 5,76	„ 6,01.

Die sonst so leicht eintretende *Umwandlung in ein isomeres Oxim bleibt aus*: Bei einstündigem Erwärmen mit konz. Salzsäure auf siedendem Wasserbad zerfällt es zu ungefähr 30 Proc. in Tolunitril und Benzoesäure, während die Hauptmenge unverändert zurückgewonnen wird. Auch bei achtstündigem Erhitzen mit Alkohol auf 100° in der Bombe tritt keine Umlagerung ein, es findet wieder nur teilweise Zersetzung statt; die alkoholische Lösung riecht stark nach Benzoesäure-äthylester, der Rest des α_2-Monoxims aber erweist sich als unverändert.

Das Verhalten des α_2-Oxims gegen Natronlauge in der Hitze.

0,5 g *α_2-Oxim* werden in überschüssiger 15-proc. Natronlauge gelöst und 3 Stunden auf siedendem Wasserbad erwärmt. An den kälteren Stellen tritt sehr bald eine Trübung ein, und nach einiger Zeit scheidet sich auf der Flüssigkeit ein Öl ab, das jedoch allmählich wieder verschwindet. Beim Erkalten krystallisieren feine weiße Nädelchen aus, die etwas nach Nitril riechen, bei 139° schmelzen und sich durch Mischprobe als *o-Toluylsäureamid* identifizieren lassen; durch Ausäthern läßt sich noch mehr von der gleichen Substanz gewinnen.

[1]) A. **444**, 101 (1925).

Digitized by Google

Die alkalische Lösung wird nunmehr mit Salzsäure angesäuert und wieder mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers erhält man Krystalle, die bei 73—88° schmelzen und höchstwahrscheinlich aus einem Gemisch von *Benzoesäure* und *o-Toluylsäure* bestehen.

Bei bloß einstündigem Erwärmen läßt sich ein Teil des α_2-Oxims vom Schmelzp. 115° (nach dem Umkrystallisieren 117°) zurückgewinnen.

Das *Benzoyl-derivat* wird in Pyridinlösung[1]) dargestellt. Das zunächst als Öl ausfallende Rohprodukt schmilzt nach dem Erstarren bei 95—98°. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol steigt der Schmelzpunkt auf 110°. Nadlige Prismen, die in Methylalkohol, Äther und besonders Petroläther etwas schwerer löslich sind als in den übrigen Lösungsmitteln.

0,1509 g Subst.: 0,4258 g CO_2; 0,0714 g H_2O. — 0,1461 g Subst.: 5,4 ccm trockn. N (21°, 733 mm).

$C_{22}H_{17}O_3N$ (343,15)	Ber.	C 76,93	H 5,00	N 4,08
	Gef.	„ 76,98	„ 5,29	„ 4,14.

Die *Verseifung* mit alkoholisch-wäßriger Natronlauge[2]) ergab Benzoesäure vom Schmelzp. 119—120° (2,1 g aus 3 g = 99 Proc.) und *o-Tolunitril* (0,85 g = 85 Proc.) Durch $1^1/_2$ stündiges Kochen des letzteren mit 75-proc. Schwefelsäure[3]) wurde *o-Toluylsäure* vom Schmelzp. 102—103° erhalten, die Mischprobe mit reiner Säure ergab keine Depression.

o-Toluyl-derivat des α-2-methylbenzil-7-oxims.

Der Schmelzpunkt des Rohprodukts liegt bei 63°; nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wenig Methylalkohol bei 82—83°.

0,1463 g Subst.: 0,4138 g CO_2, 0,0732 g H_2O. — 0,1589 g Subst.: 5,6 ccm trockn. N (16°, 740 mm).

$C_{23}H_{19}O_3N$ (357,16)	Ber.	C 77,28	H 5,36	N 3,92
	Gef.	„ 77,16	„ 5,60	„ 4,15.

Bei längerem Aufbewahren zersetzen sich die Krystalle, es wachsen feine Nädelchen daraus heraus, gleichzeitig tritt der Geruch

---

[1]) B. 54, 3212 (1921). [2]) B. 57, 286 (1924).
[3]) A. 240, 280 (1887).

Digitized by Google

nach Nitril auf. — Der Verlauf der *Verseifung* ist genau der gleiche wie beim Benzoyl-derivat.

α-2-Methyl-benzil-dioxim.

Es entsteht bei der Oximierung des *α-2-Methyl-benzil-7-oxims* in alkalischer Lösung

a) in der Kälte: Man verfährt genau wie beim *α-p-Methoxybenzildioxim*[1]) angegeben. Beim Ansäuern der fast entfärbten alkalischen Lösung fällt das Rohprodukt als äußerst fein verteilter Niederschlag aus und ist deshalb etwas schwer filtrierbar. Beim Aufarbeiten ist die Benutzung eines Nickelspatels zu vermeiden, da sich das Dioxim sonst durch Bildung des Nickelkomplexsalzes leicht etwas rosa färbt. Das rohe *α-Dioxim* fängt bei 225° an, sich braun zu färben und schmilzt dann bei 250° unter Zersetzung. In sehr viel heißem Alkohol gelöst, krystallisiert es beim Erkalten in feinen Nädelchen. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei langsamem Erhitzen bei 250°, bei sehr schnellem dagegen erst bei 260° und darüber, ebenfalls unter Zersetzung. Die Ausbeute ist quantitativ.

b) In der Hitze: Das Oximierungsgemisch wird ungefähr 20 Minuten auf siedendem Wasserbad erwärmt, wobei die gelbe Farbe fast vollständig verschwindet. Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften des erhaltenen Dioxims sind dieselben wie unter a). Das *α*-Dioxim ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln äußerst schwer löslich.

0,1225 g Subst.: 0,3170 g CO_2, 0,0636 g H_2O. — 0,1452 g Subst.: 14,15 ccm trockn. N (19°, 737 mm).

$C_{15}H_{14}O_2N_2$ (254,13)	Ber.	C 70,83	H 5,55	N 11,02
	Gef.	„ 70,60	„ 5,81	„ 11,08.

Das *α-Dioxim läßt sich nicht umlagern.* Nach mehrstündigem Erwärmen in 15-proc. Natronlauge auf siedendem Wasserbad gewinnt man es ganz unverändert zurück; bei 10stündigem Erhitzen mit Alkohol in der Bombe auf 150° wird nur ein geringer Teil verändert, und zwar in ein dunkles, öliges Zersetzungsprodukt.

[1]) A. **444**, 102 (1925).

Digitized by Google

Diacetyl-derivat des α-2-Methylbenzil-dioxims.

Aus dem Dioxim mit Essigsäureanhydrid in der Kälte.[1]) Nach gründlichem Auswaschen mit Wasser ist bereits das Rohprodukt völlig rein, es schmilzt bei 139°. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol wird keine Erhöhung des Schmelzpunktes erreicht.

0,1533 g Subst.: 0,3779 g CO_2, 0,0760 g H_2O. — 0,1369 g Subst.: 10,1 ccm trockn. N (18°, 741 mm).

$C_{19}H_{18}O_4N_2$ (338,16)	Ber.	C 67,42	H 5,36	N 8,29
	Gef.	„ 67,25	„ 5,55	„ 8,44.

Das ziemlich leicht lösliche Diacetyl-α-dioxim liefert bei der *Verseifung* mit kalter 15-proc. Natronlauge das zugehörige Dioxim glatt zurück.

Dibenzoyl-α-2-methylbenzil-dioxim

wird wie üblich durch Benzoylierung in Pyridinlösung erhalten.[2]) Das zunächst ausfallende Öl erstarrt fast momentan. Das deutlich krystallinische Rohprodukt schmilzt unscharf bei 149°. Durch Umkrystallisieren aus Äthylalkohol erhält man schöne, häufig sechsseitige Blättchen vom Schmelzp. 162—163°. In Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig leicht, in Methylalkohol und Äther schwerer und in Ligroin und Petroläther sehr schwer löslich.

0,1596 g Subst.: 0,4389 g CO_2, 0,0711 g H_2O. — 0,1342 g Subst.: 7,3 ccm trockn. N (16°, 723 mm).

$C_{29}H_{22}O_4N_2$ (462,20)	Ber.	C 75,29	H 4,80	N 6,06
	Gef.	„ 75,02	„ 4,99	„ 6,11.

Da die *Verseifung des Dibenzoyl-α-2-methylbenzil-dioxims* bei gewöhnlicher Temperatur erst nach ungefähr 8 Tagen vollständig wird, ist folgendes Verfahren mehr zu empfehlen: 0,4 g Dibenzoyl-α-dioxim werden bis zur Lösung (etwa 20 Min.) mit 15-proc. Natronlauge auf siedendem Wasserbad erwärmt. Aus der etwas gelben alkalischen Lösung erhält man neben 5 mg eines stark nach Nitril riechenden, mit Äther extrahierbaren Zersetzungsproduktes durch Einleiten von Kohlensäure 0,18 g (= 82 Proc.) α-Dioxim (sichere Identifizierung durch erneute Umwandlung in das Benzoyl-derivat). Aus dem Filtrat ließen sich 0,20 g (= 95 Proc.) Benzoesäure vom Schmelzp. 118—119° gewinnen.

2-Methyl-7'-nitrostilben.

Die Kondensation von *o-Toluylaldehyd* mit *Phenylnitromethan* erfolgt, wie oben für 2-Methyl-7-nitrostilben mitgeteilt wurde. Es entstehen schöne lange Nadeln, die, aus Alkohol umgelöst, sich bei 99° verflüssigen. Die Löslich-

[1]) A. **444**, 103 (1924). [2]) B. **54**, 3212 (1921).

Digitized by Google

keitsverhältnisse des 2-Methyl-7'-nitrostilbens sind ähnlich wie die seines Isomeren. Die Ausbeute erreicht nahezu die Theorie.

0,1649 g Subst.: 0,4560 g CO_2, 0,0844 g H_2O. — 0,1738 g Subst.: 9,0 ccm trockn. N (17°, 735 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N$ (239,11)	Ber.	C 75,28	H 5,49	N 5,86
	Gef.	„ 75,44	„ 5,73	„ 5,90.

Auch bei der Darstellung dieses Methyl-nitrostilbens wurde aus den Mutterlaugen in geringer Menge ein *Nebenprodukt* vom Zersetzungsschmelzp. 195° gewonnen, das bei der Mischprobe mit dem ebenso schmelzenden Nebenprodukt der Gewinnung des isomeren Methylnitrostilbens keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte, bei der Analyse aber etwas andere Werte lieferte; die Zahlen stimmen für ein Kondensationsprodukt aus 2 Mol. Toluylaldehyd und 1 Mol. Phenylnitromethan unter Austritt von Kohlendioxyd und Wegoxydation von vier Wasserstoffatomen.

4,530 mg Subst.: 13,270 mg CO_2, 2,40 mg H_2O. — 3,396 mg Subst.: 0,127 ccm N (19,5°, 755 mm).

$C_{22}H_{19}NO_2$ (329,16)	Ber.	C 80,20	H 5,82	N 4,26
	Gef.	„ 79,89	„ 5,93	„ 4,34.

α-2-Methylbenzil-7'-oxim-7,7-dimethylacetal (α_1-Acetaloxim).

Die besten Ausbeuten lieferte folgendes Verfahren, das von dem beim α_2-Acetaloxim angewandten etwas abweicht: Zu 30 ccm zu einem dünnen Brei eingedampftem, 30-proc. methylalkoholischem Kali gibt man bei einer Ölbadtemperatur von 162° 2 g *2-Methyl-7'-nitrostilben* auf einmal zu und rührt kräftig um. Die Schmelze färbt sich tief dunkelrot, nach 1—2 Minuten tritt Entwicklung von Blasen auf, die, ohne stürmisch zu werden, gleichmäßig weitergeht, bis die Schmelze nach 5 Minuten stark breiig und wieder hell geworden ist. Die Schmelze wird in sehr viel Wasser gelöst, dies ruft aber nur geringe Ausflockung hervor, so daß der größte Teil des α_1-Acetaloxims erst mit Kohlensäure ausfällt. Dieses Verhalten ist auffällig und spricht für eine verhältnismäßig stark saure Natur des Acetaloxims.

Das rohe *Acetaloxim* schmilzt bei 159—164°. Durch 1—2-maliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol steigt der Schmelzpunkt auf 174°. Die Ausbeute an Rohprodukt

Digitized by Google

erreicht 63 Proc. der Theorie. Aussehen und Löslichkeit des α_1-Acetaloxims sind ähnlich wie die seines Isomeren.

0,1804 g Subst.: 0,4713 g CO_2, 0,1089 g H_2O. — 0,1671 g Subst.: 7,5 ccm trockn. N (17°, 741 mm).

$C_{17}H_{19}O_3N$ (285,16)	Ber.	C 71,54	H 6,71	N 4,91
	Gef.	„ 71,27	„ 6,76	„ 5,15.

α-2-Methylbenzil-7'-oxim (α_1-Monoxim).

Bei der Abspaltung der Acetalgruppen mit Eisessig erhält man das Rohprodukt beim Eingießen in Eiswasser immer als schwer erstarrende klebrige Masse. Die Darstellung mit konz. Salzsäure ist deshalb zu bevorzugen. Sie lehnt sich zunächst eng an die des weiter oben beschriebenen α_2-Oxims an. Man unterbricht jedoch in dem Moment, wo die ölige Masse wieder fest geworden ist, d. h. schon nach wenigen Minuten und gießt das Reaktionsprodukt rasch unter Umrühren in Eiswasser. Beim Umkrystallisieren des gut getrockneten Rohproduktes (Schmelzpunkt um 100°) aus ziemlich viel Ligroin (Siedepunkt 75—95°) ist darauf zu achten, daß man beim Abkühlen nicht zu lange stehen läßt, da sich sonst auch das nebenher entstandene β_1-Oxim in Form mehr würfliger Krystalle auf den schönen langen Nadeln des α_1-Monoxims abscheidet. Die letzteren verflüssigen sich bei 119°. Außer in Ligroin und Petroläther ist das *α_1-Monoxim* überall leicht löslich; was seine Beständigkeit betrifft, so sei auf den theoretischen Teil verwiesen.

0,1220 g Subst.: 0,3362 g CO_2, 0,0617 g H_2O. — 0,1310 g Subst.: 7,0 ccm trockn. N (19°, 738 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N$ (239,11)	Ber.	C 75,28	H 5,49	N 5,86
	Gef.	„ 75,18	„ 5,66	„ 6,07.

Die Oximierung des α_1-Oxims führt zu einem Dioxim, das in allem völlig mit dem früher beschriebenen *α-Dioxim* übereinstimmt.

Benzoyl-α-2-methylbenzil-7'-oxim.

Darstellung wie beim Benzoyl-α_2-oxim angegeben. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus wenig Methylalkohol 87—88°. Leicht löslich in der Wärme in Äther, Alkohol und Ligroin, in Petroläther

Digitized by Google

am schwersten; von den andern gebräuchlichen Lösungsmitteln wird es schon in der Kälte spielend aufgenommen.

0,1621 g Subst.: 0,4562 g CO_2, 0,0741 g H_2O. — 0,1621 g Subst.: 6,0 ccm trockn. N (19°, 735 mm).

$C_{22}H_{17}O_3N$ (343,15)	Ber.	C 76,93	H 5,00	N 4,08
	Gef.	„ 76,78	„ 5,12	„ 4,18.

Die *Verseifung* nimmt den zu erwartenden Verlauf: 0,5 g lieferten 0,35 g (= 93 Proc.) eines Gemisches von *Benzoe-* und *o-Toluylsäure*, das bei 65—87° unscharf schmolz, und weiterhin ein Nitril, das bei weiterer Verseifung 0,15 g (= 84 Proc.) nahezu völlig reine Benzoesäure (Schmelzpunkt 115—117°) ergab.

β-2-Methylbenzil-7'-oxim (β$_1$-Monoxim).

Durch mehrtägiges Stehenlassen des Acetaloxims mit konz. Salzsäure unter öfterem sorgfältigen Zerreiben. Schmelzp. 121° nach einmaligem Umlösen in Ligroin. Die Löslichkeit ist wohl etwas geringer als die des stereoisomeren Oxims. Wenn man das Oxim aus Benzol umlöst, erhält man benzolhaltige Krystalle, die sich bei 88—90° unscharf verflüssigen und schon beim Abfiltrieren zu verwittern beginnen; bei längerem Stehen in Vakuumexsikkator verlieren sie das ganze Krystallbenzol und zeigen wieder den normalen Schmelzpunkt. Das gewöhnliche β-Benziloxim krystallisiert auch mit $^1/_2$ Mol. Benzol, verwittert aber etwas schwerer. — Das Natriumsalz ist ziemlich schwer löslich.

0,1454 g Subst.: 0,4007 g CO_2, 0,0723 g H_2O. — 0,1656 g Subst.: 8,6 ccm trockn. N (16°, 740 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N$ (239,11)	Ber.	C 75,28	H 5,49	N 5,86
	Gef.	„ 75,18	„ 5,56	„ 5,97.

Benzoyl-β-2-methylbenzil-7'-oxim

schmilzt roh bei 122°, nach dem Umlösen aus Methylalkohol bei 129°. Die Löslichkeit ist durchweg etwas geringer als die des Benzoyl-α$_1$-monoxims.

0,1404 g Subst.: 0,3948 g CO_2, 0,0657 g H_2O. — 0,1814 g Subst.: 6,9 ccm trockn. N (20°, 735 mm).

$C_{29}H_{17}O_3N$ (343,15)	Ber.	C 76,93	H 5,00	N 4,08
	Gef.	„ 76,71	„ 5,24	„ 4,29.

Verseifung: Aus 0,55 g entstanden 0,35 g β$_1$-Oxim (= 91 Proc.) zurück und 0,17 g Benzoesäure (= 94 Proc.).

Digitized by Google

γ-2-Methylbenzil-dioxim.

Wegen der Schwerlöslichkeit des Natriumsalzes des *β_1-Monoxims* in Wasser muß die Oximierung bei Gegenwart von Alkohol vorgenommen werden: 1,5 g β_1-Monoxim werden in 5 ccm Alkohol gelöst und zur Lösung 30 ccm 15-proc. Natronlauge hinzugegeben. Die tiefgelbe Flüssigkeit wird hierauf unter Umschütteln mit 3,0 g feingepulvertem Hydroxylamin-chlorhydrat versetzt. Bei längerem Stehen bei Zimmertemperatur geht die Farbe stark zurück, und nach 12 Stunden wird unter guter Eiskühlung langsam mit kalter, stark verdünnter Salzsäure angesäuert. Der ausfallende weiße Niederschlag ballt sich meistens zu einer grauweißen, harzigen Masse zusammen, die aber schon nach einer Viertelstunde zu einem glasigen Produkt erstarrt ist. Beim Umkrystallisieren aus 150 ccm Benzol erhält man 1,2 g feine nadlige Krystalle vom Schmelzp. 188,5° (Zersetzung). Wenn man jedoch diesen Schmelzpunkt feststellen will, muß man sehr rasch erhitzen, denn es zeigte sich, daß das γ-Dioxim bei langsamem Erhitzen quantitativ ohne sichtbare Veränderung in das α-Dioxim übergeht. Von dieser leichten Umwandlung kommt es auch, daß das γ-Dioxim in den meisten Fällen nicht den richtigen Schmelzpunkt zeigt, sondern nur etwas zusammensintert, um sofort wieder fest zu werden und erst bei 250—260° unter Zersetzung erneut zu schmelzen. Beim Eintauchen eines Schmelzpunktsröhrchens in ein Bad von 200° und darüber schmilzt das γ-Dioxim sofort unter Aufschäumen und Braunfärbung.

Das *γ-Dioxim* ist in Äther, Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur löslich, dagegen schwerer in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, sehr schwer in Ligroin und Petroläther.

0,1447 g Subst.: 0,3744 g CO_2, 0,0734 g H_2O. — 0,1316 g Subst.: 12,8 ccm trockn. N (16°, 725 mm).

$C_{15}H_{14}O_2N_2$ (254,13)	Ber.	C 70,83	H 5,55	N 11,02
	Gef.	„ 70,59	„ 5,68	„ 10,96.

Interessant ist *das Verhalten des γ-2-Methylbenzil-dioxims gegen Natronlauge.* 0,30 g γ-Dioxim wurden in 15-proc. Natron-

Digitized by Google

lauge gelöst und 8 Stunden auf kochendem Wasserbad erwärmt: es trat gleich Trübung ein, die sich ständig vermehrte, und schließlich schieden sich klare Öltropfen ab, die nach dem Erkalten beim Animpfen mit *Phenyl-o-tolyl-furazan* (XV) erstarrten. Die Ausbeute an Furazan (Schmelzpunkt 49°) betrug 0,1 g, gleich 36 Proc. d. Th.

Aus dem Filtrat wurden auf die übliche Weise noch 0,16 g (= 53 Proc.) Dioxim erhalten. Durch sein Benzoylderivat vom Schmelzp. 163° erwies sich dieses als reines α-Dioxim. Bei bloß 4stündigem Erwärmen war die Ausbeute an Furazan geringer und das α-Dioxim noch stark mit γ-Dioxim verunreinigt.

Die *Oximierung des β_1-Monoxims zum γ-Dioxim* läßt sich auch durch kurzes (12 minütiges) Erhitzen auf siedendem Wasserbad durchführen. Dabei tritt eine Trübung auf, die sich nach dem Ausäthern durch ihren Schmelzpunkt als *Furazan* erweist. Durch die Anhydridbildung wird die Ausbeute etwas herabgesetzt, das gebildete *γ-Dioxim* ist jedoch rein, d. h. praktisch frei von α-Dioxim, wie die Verseifung des daraus dargestellten Dibenzoyl-Derivates zeigte: nach dem Abfiltrieren des Furazans konnte aus der Mutterlauge kein Dioxim gewonnen werden (vgl. unten).

Dibenzoyl-γ-2-methylbenzil-dioxim.

Das Rohprodukt erstarrt etwas schwer und langsam; nach dem Festwerden schmilzt es bei 108—113°. Durch 1—2maliges Umkrystallisieren steigt der Schmelzpunkt auf 127—128°. Das *Dibenzoyl-γ-dioxim* ist in den üblichen Lösungsmitteln meist leicht löslich, Ausnahmen bilden Alkohol, Ligroin und Petroläther.

0,1766 g Subst.: 0,4863 g CO_2; 0,0788 g H_2O. — 0,1590 g Subst.: 8,5 ccm trockn. N (14°, 742 mm).

$C_{29}H_{22}O_4N_2$ (462,20)	Ber.	C 75,30	H 4,80	N 6,06
	Gef.	„ 75,12	„ 4,99	„ 6,21.

Versuche zur Darstellung der *Diacetylverbindung* lieferten infolge Umlagerung ein bis über die Hälfte mit Diacetyl-α-dioxim verunreinigtes Produkt.

Digitized by Google

Um die *Verseifungsprodukte des Dibenzoyl-γ-dioxims* festzustellen, wurden 0,5 g Substanz mit überschüssiger 15-proc. Natronlauge 5 Stunden gekocht. Dabei entstand *Furazan* (XV), zunächst als dünnflüssiges Öl, das nach dem Abkühlen beim Einführen eines Impfkrystalles sofort erstarrte; Schmelzpunkt 49°. Die Ausbeute betrug 0,25 g, gleich 98 Proc. d. Th. — Aus der alkalischen Lösung wurden 0,25 g Benzoesäure (= 95 Proc.) vom Schmelzp. 119—120° isoliert.

Phenyl-o-tolyl-furazan (XV).

Das Dioxim-anhydrid ist, wie schon die Bildung zeigt, ausgezeichnet durch eine große Beständigkeit gegenüber Alkalien. Mit den anderen Dioxim-anhydriden hat es auch die hohe Löslichkeit gemein. Durch Umkrystallisieren aus wenig Methylalkohol erhält man es in würfligen Krystallen vom Schmelzp. 49°.

0,1100 g Subst.: 11,4 ccm trockn. N (15°, 738 mm).

$C_{15}H_{12}ON_2$ (236,12) Ber. N 11,87 Gef. N 11,93.

α-Phenyl-o-tolyl-furoxan (XIII)

wird aus dem γ-Dioxim durch Oxydation mit Natriumhypochloritlösung[1]) erhalten. Es erscheint zunächst als gelbes Öl, das jedoch — mit einem Glasstab gerieben — schnell erstarrt. Das rohe Furoxan wird in 95 Proc. Ausbeute erhalten und schmilzt bei 90—95°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol verflüssigt es sich bei 103°.

0,1507 g Subst.: 0,3928 g CO_2, 0,0652 g H_2O. — 0,1376 g Subst.: 13,5 ccm trockn. N (17°, 729 mm).

$C_{15}H_{12}O_2N_2$ (252,12)	Ber.	C 71,40	H 4,80	N 11,11
	Gef.	„ 71,11	„ 4,84	„ 11,08.

Kleine weiße Nadeln; in Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Chloroform sehr leicht, in Äther, Alkohol, Ligroin und Petroläther etwas schwerer löslich.

Bei der *Oxydation des α-2-Methylbenzil-dioxims* erhält man ein kaum trennbares Gemenge von α- und β-Phenyl-o-tolyl-furoxan, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wenig Methylalkohol bei 90 bis 91° schmilzt. Die Analyse stimmte genau auf die Formel eines Phenyl-tolyl-furoxans.

[1]) A. 444, 110 (1925).

Digitized by Google

Die Reduktion des α-Phenyl-o-tolyl-furoxans vollzieht sich wie beim *α-Phenyl-anisyl-furoxan*[1]) angegeben. Es wurde bei 35° gearbeitet. Aus 0,5 g Furoxan wurden beim Ausfällen des alkoholischen Reaktionsgemisches mit Wasser 0,48 g rohes γ-Dioxim vom unscharfen Schmelzp. 160° gewonnen. Zwecks Reinigung und Trennung von unverändertem Ausgangsmaterial wurde in Natronlauge gelöst. Ein kleiner Teil, etwa 0,05 g eines rötlich gefärbten Stoffes, blieb ungelöst zurück und erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus wenig Methylalkohol durch seinen Schmelzp. 95—98° als unverändertes, etwas unreines α-Furoxan. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fiel das γ-Dioxim (0,3 g) in reinen, weißen Flocken aus, die nach dem Filtrieren und Trocknen bei 189° (bzw. 250°) schmolzen. Durch Überführung in das Dibenzoyl-Derivat wurde das Reduktionsprodukt als reines γ-Dioxim charakterisiert.

Bei der analog durchgeführten Reduktion des obigen Gemisches von α- und β-Phenyl-o-tolyl-furoxan wurde ein Gemisch der beiden *amphi*-Dioxime erhalten, das um 185° zusammensinterte, dann wieder fest wurde, um schließlich, wie das α-Dioxim, bei 248° unter Zersetzung zu schmelzen. Daß keine einheitliche Substanz vorlag, wurde weiter durch Benzoylierung bestätigt: Das Dibenzoylderivat schmolz zuerst um 100° und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol sehr unscharf zwischen 115 und 120°, wie ein *Gemisch von Dibenzoyl-γ- und δ-Dioxim.*

β-Phenyl-α,γ-di-[o-tolyl]-isoxazol (XVI).[2])

20 g *2-Methyl-7-nitrostilben* werden mit 150 ccm 50-proc. Natronlauge in einem *Jenaer* Rundkolben mit Rückflußkühler ungefähr $^3/_4$ Stunden im Ölbad (150—160°) erhitzt. Nachdem das Nitrostilben geschmolzen ist, setzt bald eine sehr lebhafte Reaktion ein, mit der eine geringe Ammoniakentwicklung verbunden ist. Gegen das Ende der Reaktion setzt sich das gebildete *Isoxazol* als gelbbrauner, halbfester Kuchen auf der Natronlauge ab. Man läßt erkalten, verdünnt mit viel Wasser, filtriert und wäscht gut aus. Die Ausbeute an Rohprodukt vom Schmelzp. 98° beträgt 13 g und ist so-

[1]) A. **444**, 111 (1925).

[2]) Vgl. J. Meisenheimer, B. **57**, 288 (1924).

Digitized by Google

mit nahezu quantitativ. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol steigt der Schmelzpunkt auf 111,5°.

0,1662 g Subst.: 0,5161 g CO_2, 0,0894 g H_2O. — 0,1796 g Subst.: 6,9 ccm trockn. N (20°, 725 mm).

$C_{28}H_{19}ON$ (325,16)	Ber.	C 84,88	H 5,89	N 4,31
	Gef.	„ 84,72	„ 6,02	„ 4,27.

Das Isoxazol krystallisiert in würfligen Formen und Nadeln, die aber bei längerem Stehen in der Lösung restlos in den würfligen Habitus übergehen; es ist in Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff schon bei Zimmertemperatur löslich, in den übrigen Lösungsmitteln schwerer.

α, γ-Diphenyl-β-[o-tolyl]-isoxazol.

Die Vorschrift für die Darstellung ist genau wie oben. Aus 5 g *2-Methyl-7'-nitrostilben* erhält man 2,5 g (77 Proc. d. Th.) Rohprodukt vom Schmelzp. 108°. Beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol steigt der Schmelzpunkt auf 126°. Aussehen und Löslichkeit gleichen dem des zuerst beschriebenen Isoxazols.

0,1335 g Subst.: 0,4142 g CO_2, 0,0664 g H_2O. — 0,1503 g Subst.: 6,1 ccm trockn. N (15°, 738 mm).

$C_{22}H_{17}ON$ (311,15)	Ber.	C 84,85	H 5,51	N 4,50
	Gef.	„ 84,64	„ 5,56	„ 4,67.

Oxydation des β-Phenyl-α, γ-di-[o-tolyl]-isoxazols zum [o-Toluyl]-β-2-methylbenzil-7-oxim (XVII).

Die oxydative Aufspaltung wurde genau so durchgeführt wie die des *Triphenyl-isoxazols.*[1]) Der Ozongehalt des Sauerstoffs betrug nur etwa 5,5 Gewichtsprocent, die Einleitungszeit war deshalb länger ($1^3/_4$ Stunden). Beim Einleiten entsteht ein flockiger Niederschlag, der bei der Zersetzung des Ozonids mit Wasser nicht verschwindet und abfiltriert wird. Dieser Körper (0,2 g aus 1 g) zieht sich beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen erst zu einem dünnen Faden zusammen und schmilzt bei 72—73° unter Zersetzung. Da er sich nicht umkrystallisieren ließ, weil er entweder zu leicht oder zu schwer löslich war und beim Stehen meist

[1]) B. 54, 3211 (1921).

Digitized by Google

sehr bald zu einem braunen Öl zusammenfloß, wurde auf eine Untersuchung verzichtet.

Die Tetrachlorkohlenstoff-Lösung wird mit Chlorcalcium getrocknet und hinterläßt beim Eindampfen einen bräunlichen, öligen Rückstand, der beim vorsichtigen Anreiben mit Methylalkohol meist erstarrt. Wenn das nicht der Fall ist, läßt man mit einigen Tropfen Methylalkohol längere Zeit stehen, bis sich Krystalle abscheiden. Die kleinen Kryställchen werden abfiltriert und zur Befreiung von anhaftendem Öl mit etwas Methylalkohol gewaschen. Der anfängliche Schmelzpunkt von 106—109° erhöht sich bei zweimaligem Umlösen aus Methylalkohol auf 114°. Die Ausbeute an *o-Toluyl-β-2-methylbenzil-7-oxim* ist sehr wechselnd und beträgt nie über 25 Proc. Sie läßt sich auch nicht erhöhen, wenn man bei Eiskühlung arbeitet oder die Einleitungszeit herabsetzt (in diesem Falle gewinnt man wieder Ausgangsmaterial zurück).

4,937 mg Subst.: 13,955 mg CO_2, 2,62 mg H_2O. — 5,011 mg Subst.: 0,174 ccm N (22°, 732 mm).

$C_{23}H_{19}O_3N$ (357,16)	Ber.	C 77,28	H 5,36	N 3,92
	Gef.	„ 77,11	„ 5,94	„ 3,87.

Oxydation des α,γ-Diphenyl-β-[o-tolyl]-isoxazols zum Benzoyl-β-2-methylbenzil-7'-oxim.

Das α,γ-Diphenyl-β-[o-tolyl]-isoxazol ist durch Ozon etwas schwerer angreifbar als das zuerst behandelte; sonst aber verläuft die Oxydation analog.

Aus 0,75 g Isoxazol wurden bei 2 1/2 stündiger Ozonisationsdauer neben 0,2 g Nebenprodukt, das bei der Oxydation aus der Tetrachlorkohlenstoff-Lösung in Flocken ausfiel und gleiche Eigenschaften besaß wie das im vorangehenden Versuch beschriebene, 0,2 g Krystalle vom unscharfen Schmelzp. 120° erhalten und daraus durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol 0,1 g ganz reines *Benzoyl-β_1-oxim* vom Schmelzp. 129°, das mit dem auf die bereits oben (S. 225) angegebene Weise dargestellten keine Depression gab.

Verseifung des o-Toluyl-β-2-methylbenzil-7-oxims.

Aus 0,55 g reinem o-Toluyl β_2-monoxim erhält man: 0,35 g *β_2-Monoxim* (Schmelzp. 123—123,5°), gleich 95 Proc.

Digitized by Google

d. Th. und 0,20 g *o-Toluylsäure* (Schmelzp. 99°), gleich 95 Proc. d. Th. Die Mischprobe der o-Toluylsäure mit reiner Säure gab keine Depression.

Durch Umkrystallisieren des *β-2-Methylbenzil-7-oxims* aus viel Ligroin erhöht sich der Schmelzpunkt auf 124°. Ein Gemisch von α_2- und β_2-Monoxim verflüssigt sich bei 105 bis 107°. Die Löslichkeit des β_2-Oxims ist etwas kleiner als die des α_2-Oxims, sonst aber ähnlich.

4,902 mg Subst.: 13,535 mg CO_2, 2,56 mg H_2O. — 5,350 mg Subst.: 0,274 ccm N (22°, 732 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N$ (239,11)	Ber.	C 75,28	H 5,49	N 5,86
	Gef.	„ 75,33	„ 5,84	„ 5,71.

Umlagerungsversuche mit dem β-2-Methylbenzil-7-oxim.

Eine Probe *β_2-Monoxim* wurde 5—10 Minuten mit 15-proc. Natronlauge auf siedendem Wasserbade erwärmt. In der Hitze löste sich zunächst das schwer lösliche Natriumsalz des Oxims; bald jedoch trat die gleiche Trübung ein, wie sie beim analogen Versuch mit dem α_2-Monoxim geschildert ist. Das entstandene Nitril, das sich auch durch seinen Geruch verrät, wurde ausgeäthert. Aus der alkalischen Lösung ließ sich das β_2-Monoxim zwar etwas verunreinigt, sonst aber unverändert mit Kohlensäure wieder ausfällen. — Ebenso wirkt konz. Salzsäure, dagegen gelingt die Umlagerung in das *α_2-Oxim* durch Erhitzen für sich (vgl. theoret. Teil).

δ-2-Methylbenzil-dioxim (XII)

wird durch Oximierung des β_2-Monoxims in derselben Weise gewonnen wie das γ-Dioxim aus dem β_1-Monoxim; die Erscheinungen sind genau dieselben. Aus 0,2 g β_2-Monoxim erhält man das Rohprodukt in quantitativer Ausbeute. Beim Umkrystallisieren aus sehr viel Benzol erscheint es in feinen, weißen Nädelchen, die beim Erhitzen über ihren Schmelzp. (184°) wieder erstarren wie das andere *amphi*-Dioxim, um sich bei 250—260° nochmals unter Zersetzung zu verflüssigen. Die Löslichkeit entspricht der des γ-Dioxims.

5,061 mg Subst.: 13,140 mg CO_2, 2,46 mg H_2O. — 3,416 mg Subst.: 0,320 ccm N (18°, 735 mm).

$C_{15}H_{14}O_2N_2$ (254,13)	Ber.	C 70,83	H 5,55	N 11,02
	Gef.	„ 70,83	„ 5,44	„ 10,63.

Digitized by Google

Dibenzoyl-δ-2-methyl-benzildioxim

Der Versuch konnte wegen der schwierigen Zugänglichkeit des Materials nur einmal ausgeführt werden. Die Benzoylierung verlief in üblicher Weise, auffällig war nur die Tatsache, daß, obwohl beim Benzoylieren reines δ-Dioxim als Ausgangsmaterial verwendet wurde, ein wenig *Dibenzoyl-α-dioxim* nebenher entstand. Beim Umkrystallisieren des rohen Dibenzoyl-δ-dioxims aus Alkohol machten sich die Krystalle dieses Nebenproduktes durch ihre charakteristische Form bemerkbar und konnten leicht ausgelesen werden. Nach nochmaligem Umlösen war der Schmelzpunkt bei 112 bis 113° konstant. Aus 0,06 g δ-2-Methyl-benzildioxim wurden 0,07 g ganz reines *Dibenzoyl-δ-dioxim* gewonnen.

4,890 mg Subst.: 13,540 mg CO_2, 2,10 mg H_2O. — 3,812 mg Subst.: 0,210 ccm N (18°, 735 mm).

$C_{20}H_{22}O_4N_2$ (462,20)	Ber.	C 75,30	H 4,80	N 6,06
	Gef.	„ 75,54	„ 4,81	„ 6,25.

Verseifung des Dibenzoyl-δ-2-methylbenzil-dioxims.

50 mg Dibenzoylderivat lieferten: 22 mg *Phenyl-o-tolyl-furaxan* (Schmelzp. 49°) gleich 86 Proc. d. Th., 25 mg Benzoesäure (Schmelzpunkt 118°) gleich 94 Proc. d. Th.

β-Phenyl-o-tolyl-furoxan (XIV).

0,15 g *δ-Dioxim* ergaben bei der Oxydation 0,12 g rohes *Furoxan* vom Schmelzp. 75—78°. Nach zweimaligem Umlösen aus wenig Methylalkohol wurde der Schmelzpunkt bei 86—87° konstant. Eine Mischung mit dem α-Furoxan (Schmelzp. 103°) verflüssigte sich bei 77—79°.

4,934 mg Subst.: 12,955 mg CO_2, 2,18 mg H_2O. — 4,086 mg Subst.: 0,392 ccm N (19°, 731 mm).

$C_{15}H_{12}O_2N_2$ (252,12)	Ber.	C 71,40	H 4,80	N 11,11
	Gef.	„ 71,63	„ 4,94	„ 10,79.

II. Oxime des 3-Methyl-benzils.

3-Methyl-7-nitro-stilben.

Läßt man äquimolekulare Mengen von *Benzaldehyd* und *[3-Tolyl]-nitromethan* mit geringen Zusätzen aliphatischer Basen stehen, so zeigt eine nach einigen Stunden beginnende Wasserabscheidung den Beginn

Digitized by Google

der Kondensation an; das Gemisch färbt sich häufig dunkel, aber eine Abscheidung der für die Nitrostilbene charakteristischen gelben Krystalle erfolgt auch bei wochenlangem Stehen nicht. Bei Verwendung von *Methyl-*, *Äthyl-* und *Amyl-amin* treten weiße Ausscheidungen in geringer Menge ein, die sich aus Alkohol umkrystallisieren lassen und ziemlich unscharf bei 170° schmelzen. Der Analyse zufolge liegt *Phenyl-di-[3-tolyl]-isoxazol* (XVI) vor. Die Substanz ist in Alkalien unlöslich, in Äther leicht, in Alkohol ziemlich schwer löslich.

0,1427 g Subst.: 0,4434 g CO_2, 0,0743 g H_2O. — 0,1384 g Subst.: 5,6 ccm trockn. N (21°, 736 mm).

$C_{23}H_{19}ON$ (325,2)	Ber.	C 84,87	H 5,89	N 4,31
	Gef.	„ 84,77	„ 5,83	„ 4,49.

Daß die Hauptkondensationsmasse das gewünschte *3-Methyl-7-nitrostilben* enthält, kann durch Verschmelzen mit methylalkoholischem Kali leicht nachgewiesen werden; dabei entsteht das „*Acetaloxim*" (vgl. unten), allerdings in schlechter Ausbeute.

Schließlich gelang es auf folgende Weise, Impfkrystalle des *3-Methyl-7-nitrostilbens* zu erhalten: 5 g reinstes *[3-Tolyl]-nitromethan* und 3,5 g *Benzaldehyd* blieben mit 3 Tropfen Alkohol, 0.05 g Methylaminchlorhydrat und 0,05 g entwässerter Soda 4 Tage im Dunkeln (dies ist wesentlich!) stehen, wurden dann in Äther aufgenommen und zur Entfernung unveränderten Aldehyds mit Bisulfitlösung geschüttelt; es konnten nur noch 0,1—0,2 g Aldehyd nachgewiesen werden. Die ätherische Lösung gab beim darauffolgenden Durchschütteln mit 15-proc. Natronlauge einen starken Niederschlag von [3-Tolyl]-nitromethan-natrium. Beim Abdampfen des Äthers blieb ein Öl, das beim Reiben rasch erstarrte. Es lag fast reines *3-Methyl-7-nitrostilben* vor; der Schmelzpunkt stieg durch Umlösen aus Alkohol nur um 5°, nämlich auf 82°. Derbe gelbe Platten aus Methyl- oder Äthylalkohol, in denen es in der Kälte wenig löslich ist; Äther, Benzol, Chloroform, Pyridin lösen sehr leicht.

0,1725 g Subst.: 0,4770 g CO_2, 0,0834 g H_2O. — 0,1699 g Subst.: 9,2 ccm trockn. N (21°, 742 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N$ (239,1)	Ber.	C 75,28	H 5,48	N 5,86
	Gef.	„ 75,44	„ 5,54	„ 6,05.

Ist man einmal im Besitz von Impfkrystallen, so bereitet die Kondensation keine Schwierigkeiten mehr: Man

Digitized by Google

macht den Ansatz wie oben, fügt aber gleich einen Impfkrystall zu; nach 15 Stunden erfolgt Krystallisation, nach 5 Tagen ist sie zu Ende. Wenn man noch länger stehen läßt, lösen sich die Krystalle allmählich wieder auf, und schließlich verwandelt sich alles in ein rotbraunes Öl. Läßt man die Kondensationsmasse im Tageslicht stehen, so bleibt der Zusatz von Impfkrystallen wirkungslos. Ausbeute etwa 11 g aus 10 g [3-Tolyl]-nitromethan.

α-3-Methyl-benzil-7-oxim-7',7'-dimethylacetal (α_2-Acetaloxim).

Die Verschmelzung mit methylalkoholischem Kali liefert bei Verwendung von 10 g *Nitrostilben* 85 Proc. Ausbeute an *Acetaloxim*. Es verdient bemerkt zu werden, daß beim Eintragen des Nitrostilbens in das heiße Kali eine blutrote, rasch wieder verschwindende Färbung auftritt; die intensiv farbige Substanz stellt vielleicht eine noch unbekannte Zwischenstufe der Reaktion vor, da sie bei diesen Schmelzen stets beobachtet wird. Reaktionstemperatur 160°. Dauer 3—4 Minuten. Beim Eintragen der Schmelze in viel Wasser wird fast alles Acetal abgeschieden, der kleine Rest durch Kohlendioxyd gefällt. Reinigung durch Umlösen aus etwa der 10fachen Menge Methylalkohol. Schöne farblose, in den üblichen organischen Lösungsmitteln schwer lösliche Nadeln vom Schmelzp. 176°.

0,1602 g Subst.: 0,4213 g CO_2, 0,0962 g H_2O. — 0,1436 g Subst.: 6,2 ccm trockn. N (18°, 732 mm).

$C_{17}H_{19}O_3N$ (285,2)	Ber.	C 71,53	H 6,71	N 4,91
	Gef.	„ 71,75	„ 6,72	„ 4,83.

α-3-Methyl-benzil-7-oxim (α_2-Monoxim).

Die Verseifung des Acetals durch 1stündiges Erwärmen mit der 4fachen Menge Eisessig lieferte ein nur allmählich erstarrendes Öl, das kaum umkrystallisiert werden konnte, in dem aber dem Schmelzpunkt (die völlig erstarrte Masse schmolz gegen 70° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 96° klar wurde) und der Analyse zufolge doch nur ganz wenig verunreinigtes α_2-*Monoxim* vorlag.

Ein reines Präparat läßt sich auf folgende Weise gewinnen: 10 g Acetaloxim werden in einer gut gekühlten Reibschale mit 60 ccm eiskalter konz. Salzsäure 10 Minuten

Digitized by Google

lang fein verrieben, dann in 300 ccm Eiswasser gegossen, die sich zusammenballende Masse wiederholt mit Eiswasser gut durchgeknetet und im Exsiccator scharf getrocknet. Man zerstößt zu Pulver, löst in 25 ccm lauem Benzol, läßt die Flüssigkeit bis zum Erscheinen der ersten Krystalle (1—2 Tage) offen stehen und verschließt dann den Kolben. Es bilden sich langsam binnen mehreren Tagen kleine Nädelchen; sobald sich Krystalle von anderem Aussehen (derbe Platten) beizumischen beginnen, gießt man ab. Der Schmelzpunkt liegt nach nochmaligem vorsichtigen Umlösen aus Benzol bei 83°.

4,928 mg Subst.: 13,55 mg CO_2, 2,44 mg H_2O. — 0,0980 g Subst.: 5,2 ccm trockn. N (20°, 736 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N$ (239,1)	Ber.	C 75,28	H 5,48	N 5,86
	Gef.	„ 75,01	„ 5,54	„ 5,91.

Die Ausbeute ist schlecht, weil die nebenhergehende Bildung von β_2-Oxim nicht zu vermeiden und die Trennung davon schwierig ist; manchmal mißglückt die Isolierung des α-Oxims sogar völlig. Es ist in allen üblichen Lösungsmitteln leicht löslich und sehr labil; schon durch Kochen mit Alkohol wird es in β-Monoxim umgelagert. Daher glückte auch die Darstellung des *Benzoylderivates* nicht, vielmehr trat stets überwiegend Umwandlung in die β-Form ein.

β-3-Methyl-benzil-7-oxim (β_2-Monoxim).

Aus dem *Acetaloxim* durch 24stündiges Stehen mit konz. Salzsäure. Schon das Rohprodukt ist vollkommen rein; es krystallisiert aus wenig Benzol in derben, wasserhellen Platten vom Schmelzp. 122°. In allen Lösungsmitteln leicht löslich, aber doch weniger als das α-Oxim.

0,2636 g Subst.: 0,7257 g CO_2, 0,1292 g H_2O. — 0,1932 g Subst.: 9,8 ccm trockn. N (21°, 727 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N$ (239,1)	Ber.	C 75,28	H 5,48	N 5,86
	Gef.	„ 75,10	„ 5,49	„ 5,63.

Das *Benzoylderivat* schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 136°; mäßig schwer lösliche derbe Nadeln.

Digitized by Google

0,2022 g Subst.: 0,5691 g CO_2, 0,0865 g H_2O. — 0,1714 g Subst.: 6,6 ccm trockn. N (21,5°, 733 mm).

$C_{22}H_{17}O_3N$ (343,1)	Ber.	C 76,95	H 5,00	N 4,08
	Gef.	„ 76,89	„ 4,79	„ 4,30.

Ergebnis der *Verseifung*: 0,5 g gaben 0,34 g Oxim (100 Proc.) von richtigem Schmelzpunkt zurück und daneben Benzoesäure.

Acetylderivat: 2 g *β_2-Oxim* werden mit 2 ccm Essigsäureanhydrid aufgekocht und das überschüssige Anhydrid durch kurzes Kochen mit 15 ccm Wasser zerstört. Das gebildete Öl erstarrt im Eisschrank sehr langsam (8 Tage); man preßt auf Ton ab und krystallisiert aus dem doppelten Gewicht Alkohol von 50° um. Kleine, in allen Lösungsmitteln außer Petroläther leicht lösliche Nadeln vom Schmelzp. 67°. Die *Verseifung* führte ebenso glatt wie oben zu reinem β-Oxim zurück.

0,1846 g Subst.: 0,4928 g CO_2, 0,0872 g H_2O. — 0,1391 g Subst.: 6,1 ccm trockn. N (20°, 742 mm).

$C_{17}H_{15}O_3N$ (281,1)	Ber.	C 72,57	H 5,38	N 4,98
	Gef.	„ 72,83	„ 5,29	„ 4,99.

α-3-Methylbenzil-dioxim.

Oximierung des *α_2-Monoxims* in alkalischer Lösung in der Kälte liefert ein Rohprodukt, das bei langsamem Erhitzen bei 180—190°, bei raschem erst gegen 200° schmilzt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol (die Lösungen sind zunächst tiefrot) läßt sich der Schmelzpunkt schließlich auf 216° erhöhen. Die starke Abhängigkeit des Schmelzpunkts des Rohproduktes von der Schnelligkeit des Erhitzens rührt davon her, daß das Rohprodukt bei höheren Temperaturen rasch in β-Dioxim umgelagert wird: die Umwandlung ist z. B. schon nach $^1/_4$stündigem Erhitzen auf 170—175° vollendet; ein derart behandeltes Präparat von (rohem) α-Dioxim verflüssigte sich bereits bei 148°, während reines β-Dioxim bei 150° schmilzt. Umkrystallisiertes *α-Dioxim* fordert zur völligen Umlagerung in β-Dioxim 2stündiges Erhitzen auf 170—175°.

0,1268 g Subst.: 0,3282 g CO_2, 0,0629 g H_2O. — 0,1480 g Subst.: 14,8 ccm trockn. N (19°, 730 mm).

$C_{15}H_{14}O_2N_2$ (254,1)	Ber.	C 70,84	H 5,55	N 11,03
	Gef.	„ 70,62	„ 5,56	„ 11,23.

Das α-Dioxim ist in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Gegen Kochen mit Alkohol ist es

Digitized by Google

vollkommen beständig; auch durch Kochen mit Natronlauge läßt es sich nicht in das β-Dioxim überführen: Nach 7stündigem Kochen von 100 mg mit 3 ccm 10-proc. Natronlauge waren 80 Proc. und nach 25stündigem Kochen noch 30 Proc. α-Dioxim unverändert zurückzugewinnen; daneben war Ammoniak und Benzoesäure gebildet und ein nitrilartig riechendes Öl.

Auch das β_2-*Monoxim* liefert beim Oximieren in der Hitze *α-Dioxim* neben viel *β-Dioxim*: 4 g β_2-Monoxim werden mit 14 g Ätznatron in 16 ccm Wasser und 60 ccm Alkohol gelöst und nach Zugabe von 8 g Hydroxylaminchlorhydrat 8 Stunden gekocht. Dann wird der Alkohol abgedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und in die filtrierte gelbe Lösung Kohlendioxyd eingeleitet. Es fällt eine zähe Masse, die in Eis allmählich erhärtet und aus Alkohol umkrystallisiert werden kann. Ein knappes Fünftel ist in Alkohol schwer löslich; der Schmelzpunkt dieses Anteils steigt durch wiederholtes Umlösen auf 216° (*α-Dioxim*). Die Hauptmenge, rund 80 Proc., bleiben in der Mutterlauge und erweisen sich als β-Dioxim (vgl. dort).

Dibenzoylderivat des α-3-Methyl-benzildioxims.

Es ist in Benzol leicht, in Alkohol und Aceton schwerer, in Äther sehr schwer löslich, zum Umlösen ist etwa die 100fache Menge heißen Alkohols erforderlich. Schmelzp. 185° unter Zersetzung. Feine weiße Nadeln.

5,028 mg Subst.: 13,920 mg CO_2, 2,20 mg H_2O. — 0,1432 g Subst.: 8,0 ccm trockn. N (22°, 740 mm).

$C_{29}H_{22}O_4N_2$ (462,2)	Ber.	C 75,29	H 4,80	N 6,06
	Gef.	„ 75,53	„ 4,90	„ 6,20.

Die *Verseifung* mit kalter alkoholischer 10-proc. Natronlauge gibt mit 80 Proc. Ausbeute das α-Dioxim zurück, der Rest wird völlig gespalten.

β-3-Methyl-benzil-dioxim.

Die bei der Oximierung des β-Monoxims in der Hitze nach der Abtrennung des α-Dioxims verbleibenden, tief rotbraun gefärbten Mutterlaugen werden eingedampft und der Rückstand mit 2n-Natronlauge behandelt. Dabei bleibt ein Teil als Öl ungelöst, das Öl wird in Äther aufgenommen, es ist *Phenyl-tolyl-furazan* (vgl. unten). Die alkalische Lösung wird angesäuert, das ausfallende Öl ebenfalls in Äther gelöst, der Äther abdestilliert und der halbfeste Rückstand mit Schwefelkohlenstoff übergossen. Die Hauptmenge

Digitized by Google

bleibt dabei als fast farbloses Krystallpulver ungelöst, das sich aus Benzol gut umkrystallisieren läßt. Beim Erkalten der Benzollösung krystallisieren lange, benzolhaltige Prismen, die im Vakuum über Schwefelsäure schnell verwittern und dann bei 150° schmelzen.

Zur Analyse wurde ein zweimal aus Benzol umkrystallisiertes Präparat rasch zwischen Filtrierpapier abgepreßt und sofort abgewogen.

0,3480 g Subst. verloren im Wasserstrahlvakuum bei 65° binnen 20 Stunden 0,0809 g an Gewicht.

$C_{15}H_{14}O_2N_2 + 1\,C_6H_6$ (332,2) Ber. C_6H_6 23,49
Gef. „ 23,23.

0,1229 g getrocknete Subst.: 0,3184 g CO_2, 0,0587 g H_2O. — 0,0922 g Subst.: 9,1 ccm trockn. N (22°, 736 mm).

$C_{15}H_{14}O_2N_2$ (254,1) Ber. C 70,84 H 5,55 N 11,03
Gef. „ 70,65 „ 5,35 „ 10,90.

Die Benzolabgabe erfolgt auch beim Stehen an der Luft rasch, doch scheint dafür eine Molekel *Krystallwasser* aufgenommen zu werden: 1,485 g Substanz waren nach 40stündigem Stehen an der Luft nach einem Verlust von 0,270 g gewichtskonstant. Ber. auf einen Verlust von 1 Mol. Krystallbenzol unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser: 18,1 Proc. Gef. 18,2 Proc. Benzol enthielt die Substanz nicht mehr, denn sie löste sich ohne jede Trübung in Natronlauge.

Das *β-Dioxim* ist in Äther, Alkoholen und Aceton sehr leicht, in kaltem Benzol schwer, in Schwefelkohlenstoff und Ligroin fast unlöslich. In Natronlauge löst es sich farblos und bleibt beim Kochen damit unverändert; auch Erhitzen über den Schmelzpunkt ist ohne Einfluß.

Das *Dibenzoylderivat* schmilzt nach dem Umlösen aus Methylalkohol bei 141,5°; es bildet weiße Blättchen, die in Benzol leicht, in Alkohol und Äther schwer löslich sind.

0,1526 g Subst.: 0,3471 g CO_2, 0,0543 g H_2O. — 0,1089 g Subst.: 6,0 ccm trockn. N (20°, 742 mm).

$C_{29}H_{22}O_4N_2$ (462,2) Ber. C 75,29 H 4,80 N 6,06
Gef. „ 75,40 „ 4,84 „ 6,19.

Bei der *Verseifung* des Dibenzoylderivates durch 12stündiges Stehen mit sehr verdünnter alkoholisch-wäßriger Natronlauge konnten neben Benzoesäure nur etwa 60 Proc. d. Th. an β-Dioxim isoliert werden; es war also in erheblichem Umfange Spaltung eingetreten.

δ-3-Methyl-benzil-dioxim (*δ-Dioxim*)

wird durch Oximierung des *β_2-Monoxims* in der Kälte erhalten. Die schwach getrübte, fast farblose Oximierungs-

Digitized by Google

lösung gibt mit Salzsäure oder auch mit Kohlensäure eine zähe, voluminöse Fällung, die im Exsiccator zu einer hellbraunen, spröden, gegen 135° unter Zersetzung schmelzenden Masse zusammentrocknet.

Es gelingt gut, diese Masse aus Benzol umzukrystallisieren, aber die so erhaltenen schwach rosa gefärbten Krystalle sind benzolhaltig, halten das Benzol recht fest und zeigen einen doppelten Schmelzpunkt, zuerst zwischen 70 und 75° und zum zweitenmal gegen 135°. Ein alsbald nach der Darstellung analysiertes Präparat verlor beim Trocknen im Vakuum bei 100° 18 Proc. an Gewicht, während sich für 1 Mol. Krystallbenzol 23,5 Proc. berechnen. Die Substanz enthält also entweder $^3/_4$ Mol. Benzol, oder — wahrscheinlicher — sie war zu Beginn der Analyse bereits etwas verwittert. Zur Gewichtskonstanz getrocknet gab die Substanz zu hohe Werte für Kohlenstoff und Stickstoff und zu niedere für Wasserstoff; offenbar tritt bei dem Erhitzen auf 100° bereits Anhydridbildung ein, zu der ja die *amphi*-Dioxime besonders befähigt sind. Dementsprechend war auch der Schmelzpunkt etwas gesunken, auf 125—128° (unscharf); der erste Schmelzpunkt bei 70 bis 75° ist natürlich nach dem Trocknen nicht mehr zu beobachten.

Sehr leicht rein zu gewinnen ist das *Natriumsalz*: Man löst das aus Benzol umkrystallisierte Dioxim in warmer 10-proc. Natronlauge; nach dem Erkalten krystallisiert das Natriumsalz beim Reiben als weißes Pulver aus, das aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert werden kann.

0,2634 g Subst.: 0,1947 g Na_2SO_4.

$C_{15}H_{12}O_2N_2Na_2$ (298,1) Ber. Na 15,43 Gef. Na 15,60.

Aus der wäßrigen Lösung des gereinigten Natriumsalzes wurde das Dioxim mit Kohlensäure ausgefällt. Es fällt wieder als zähe Masse, die vermutlich ein Hydrat darstellt und im Exsiccator sehr langsam erhärtet; der Schmelzpunkt lag jetzt ziemlich scharf bei 141°. Die Analyse deutet darauf hin, daß auch diesem Präparat etwas Anhydrid beigemischt war.

0,1528 g Subst.: 0,4006 g CO_2, 0,0778 g H_2O. — 0,0896 g Subst.: 9,2 ccm trockn. N (16°, 729 mm).

$C_{15}H_{14}O_2N_2$ (254,1)	Ber.	C 70,84	H 5,55	N 11,03
	Gef.	„ 71,50	„ 5,70	„ 11,63.

Spielend löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff; einziges Krystallisationsmittel ist Benzol. Zur weiteren Verarbeitung wird das Dioxim am besten auf die oben an-

Digitized by Google

gegebene Weise dargestellt und aus Benzol umkrystallisiert; eine Umlagerung, etwa in α-Dioxim, wurde dabei nie beobachtet. Bei der schwierigen Reingewinnung und dem unsicheren Schmelzpunkt erfolgt die sichere Identifizierung des δ-Dioxims am besten durch Überführung in das

Dibenzoylderivat.

Beim Eintragen der zur Benzoylierung verwendeten Pyridinlösung in kalte verdünnte Schwefelsäure fällt das Dibenzoylderivat als Öl aus, das auf Zugabe von Äther schon zum Teil pulvrig wird; den Rest gewinnt man beim Abdunsten des Äthers. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol steigt der Schmelzpunkt auf 152°. In Benzol und Pyridin leicht, in Alkohol und Äther schwer lösliche lange Plättchen.

0,1301 g Subst.: 0,3605 g CO_2, 0,0575 g H_2O. — 0,1310 g Subst.: 7,3 ccm trockn. N (20°, 730 mm).

$C_{29}H_{22}O_4N_2$ (462,2)	Ber.	C 75,29	H 4,80	N 6,06
	Gef.	„ 75,59	„ 4,95	„ 6,26.

Die *Verseifung* des Dibenzoylderivates geht mit kalter wäßriger Natronlauge äußerst langsam, weil die Löslichkeit zu gering ist. Dagegen ist sie mit kochender Lauge bald zu Ende und führt recht glatt zum

Phenyl-[3-tolyl]-furazan („Anhydrid“) (XV).

107 mg *Dibenzoyl-δ-dioxim* waren nach achtstündigem Kochen mit 10 ccm 10-proc. Natronlauge total verseift. Mit Äther wurden 50 mg eines farb- und geruchlosen, in Wasser unlöslichen Öls aufgenommen; die alkalische Mutterlauge lieferte 40 mg Benzoesäure. Verseift man mit kalter Natronlauge, aber unter Zusatz von so viel Alkohol, daß klare Lösung eintritt, so wird das Dibenzoylderivat etwa zur Hälfte unter Rückbildung von δ-Dioxim, zur anderen Hälfte in Anhydrid gespalten.

Es ist bereits oben angegeben, daß das Furazan auch bei der Darstellung des *β-Dioxims* als Nebenprodukt entstand, und zwar sicherlich über zuerst gebildetes δ-Dioxim. Denn das Anhydrid bildet sich weiterhin auch bei *längerem Kochen des δ-Dioxims mit Natronlauge*: 0,8 g benzolhaltiges δ-Dioxim wurden mit 6 ccm 10-proc. Natronlauge 4 Stunden gekocht. Es trat bald Trübung und Ölabscheidung ein. Es konnten schließlich 0,3 g Anhydrid mit Äther gesammelt

Digitized by Google

werden. Der Rest des δ-Dioxims war im wesentlichen in *α-Dioxim* verwandelt, das durch seinen Schmelzpunkt (216° nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol) identifiziert wurde. Die Ausbeute daran entsprach etwa 45 Proc.

Die auf all den verschiedenen angegebenen Wegen entstandenen Mengen *Furazan* wurden gesammelt, und da sie zunächst nicht krystallisieren wollten, destilliert. Das Furazan geht im Hochvakuum zwischen 175 und 185° als ziemlich leicht flüssiges, farbloses Öl unzersetzt über.

4,530 mg Subst.: 12,720 mg CO_2, 2,15 mg H_2O. — 0,1036 g Subst.: 11,4 ccm trockn. N (20°, 734 mm).

$C_{15}H_{12}ON_2$ (236,1)	Ber.	C 76,24	H 5,12	N 11,87
	Gef.	„ 76,60	„ 5,31	„ 12,23.

Nach viele Monate langem Stehen krystallisierte das Öl endlich; Schmelzp. 37°.

β-Phenyl-[3-tolyl]-furoxan (XIV).

Die *Oxydation des δ-Dioxims* mit eiskalter Natriumhypochloritlösung liefert in quantitativer Ausbeute ein gelbes Öl, das beim Anreiben mit Methylalkohol nach einigen Tagen erstarrt. Schmelzpunkt nach dem Umlösen aus Methylalkohol 77,5°. Farblose, glänzende Blättchen, in Benzol, Aceton und Äther leicht, in Alkoholen ziemlich schwer löslich.

0,1438 g Subst.: 0,3776 g CO_2, 0,0590 g H_2O. — 0,1296 g Subst.: 13,2 ccm trockn. N (22°, 738 mm).

$C_{15}H_{12}O_2N$ (252,1)	Ber.	C 71,40	H 4,80	N 11,11
	Gef.	„ 71,64	„ 4,95	„ 11,28.

Die *Reduktion* mit Zinkstaub und wenig Eisessig in methylalkoholischer Lösung (½ Stunde bei 30°) ergibt eine halbfeste, langsam erstarrende Masse, die bei 136—138° unscharf schmilzt. Durch Mischprobe mit über das Natriumsalz gereinigtem, benzolfreiem δ-Dioxim wurde die Identität mit diesem sichergestellt.

Da es trotz sorgfältigster Reinigung der Ausgangsmaterialien und Verwendung der verschiedensten aliphatischen Basen als Kondensationsmittel lange Zeit nicht gelingen wollte, die *Kondensation von*

Digitized by Google

m-Toluyl-aldehyd und Phenylnitromethan[1]) so zu leiten, daß das *3-Methyl-7'-nitrostilben* auskrystallisierte, wurde zunächst versucht, die rohe Kondensationsmasse nach 8—14tägigem Stehen auf „*Acetaloxim*" weiter zu verarbeiten. Zu diesem Zweck wurde das nach Entfernung des Aldehyds mit Bisulfit und des Phenylnitromethans mit Natronlauge verbleibende Öl, das bei der Analyse ziemlich genau auf *Methyl-nitrostilben* stimmende Werte ergab, in Methylalkohol aufgenommen und mit überschüssiger Natriummethylatlösung 2 Stunden stehen gelassen. Beim Eingießen in Wasser fiel nur noch ein geringer Niederschlag, der in Äther aufgenommen wurde. Beim Verdampfen des Äthers verblieb eine größtenteils erstarrende gelbe Masse, die sich aus viel Methylalkohol umkrystallisieren ließ. Farblose, verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 156°, schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Äther. Der Analyse zufolge liegt unter Berücksichtigung der Entstehungsweise *α,γ-Diphenyl-β-[3-tolyl]-isoxazol* (analog XVI) vor. Die Ausbeute war wechselnd, einige Procent der Gesamtmenge.

0,1121 g Subst.: 0,3481 g CO_2, 0,0557 g H_2O. — 0,1327 g Subst.: 5,6 ccm trockn. N (21°, 728 mm).

$C_{22}H_{17}ON$ (311,14)	Ber.	C 84,85	H 5,51	N 4,50
	Gef.	„ 84,79	„ 5,57	„ 4,69.

Die bei weitem den Hauptanteil an Substanz enthaltende alkalische Lösung gab bei langem Einleiten von Kohlendioxyd einen flockigen Niederschlag, der nach dem Trocknen bei 78° schmolz. In dieser Fällung liegt das *Methylalkohol-Additionsprodukt des 3-Methyl-7'-nitrostilbens* vor, das *1-Phenyl-2-[m-tolyl]-2-methoxy-1-nitroäthan*, doch haftet dem Rohprodukt eine schwer zu entfernende Verunreinigung an, so daß erst nach sehr häufigem Umkrystallisieren aus Methylalkohol der Schmelzpunkt bei 89° konstant wurde und die Analyse richtige Werte ergab. Den gleichen Stoff erhält man leichter aus reinem, krystallisiertem *3-Methyl-7'-nitrostilben* durch Lösen in methylalkoholischem Alkali.

0,1536 g Subst.: 0,3980 g CO_2, 0,0874 g H_2O. — 0,1347 g Subst.: 6,2 ccm trockn. N (19°, 739 mm).

$C_{16}H_{17}O_3N$ (271,23)	Ber.	C 70,82	H 6,32	N 5,17
	Gef.	„ 70,69	„ 6,37	„ 5,35.

Neben dem bei 89° schmelzenden Methylalkohol-Additionsprodukt entsteht noch ein anderer alkalilöslicher Stoff, der sich in den alkoholischen Mutterlaugen der bei 89° schmelzenden Substanz anreichert und bei dem Verdunsten in farblosen, stark lichtbrechenden Tafeln abscheidet und am besten durch Auslesen abgetrennt wird. Der Schmelzpunkt liegt nach wiederholtem Umlösen aus Methylalkohol bei 129°.

[1]) Die ersten Versuche sind von Herrn W. Jellinghaus ausgeführt; vgl. dessen Dissertation, Tübingen 1926.

Digitized by Google

Die Ausbeute ist nur gering, etwa 5 Proc. Die Analyse zeigt, daß ein Isomeres, und zwar offenbar das andere mögliche Stereoisomere des bei 89° schmelzenden Stoffes vorliegt. Durch Verschmelzen mit methylalkoholischem Kali wird es ebenso wie jenes (vgl. unten) in das *Acetaloxim* umgewandelt.

0,1240 g Subst : 0,3214 g CO_2, 0,0711 g H_2O. — 0,1020 g Subst.: 4,9 ccm trockn. N (18°, 727 mm).

$C_{16}H_{17}O_3N$ (271,23)	Ber.	C 70,82	H 6,32	N 5,17
	Gef.	„ 70,71	„ 6,42	„ 5,39.

Die Reduktion beider Methyl-Alkoholanlagerungsprodukte mit Zinkstaub und Eisessig führt zu basischen Ölen, die beim Anreiben mit Salzsäure erstarren; das Chlorhydrat aus dem bei 129° schmelzenden Stoff ist in Alkohol leicht löslich und wird daraus durch Äther in glänzenden Nadeln ausgefällt. Schmelzpunkt gegen 235° (Bräunung). Das andere Chlorhydrat läßt sich aus verdünnter Salzsäure umkrystallisieren und schmilzt bei 223°. Offenbar handelt es sich um die *Chlorhydrate der beiden stereoisomeren 1-Phenyl-2-[m-tolyl]-2-methoxy-1-amino-äthane* ($C_{16}H_{19}ON.HCl$ (277,6). Ber. Cl 12,8; gef. (mit scharf getrockneter Substanz): 12,3 bzw. 12,5).

3-Methyl-7'-nitrostilben.

Dieses Nitrostilben wurde nach sehr vielen vergeblichen Versuchen zum ersten Male krystallisiert erhalten, als ein Kondensationsansatz mit einem Überschuß von einigen Procent an Aldehyd nach etwa 8tägigem Stehen mit Äther aufgenommen und mit Bisulfitlösung gewaschen wurde; nach sorgfältigem Abdestillieren des Äthers, zuletzt im Vakuum, erstarrte das Öl beim Anreiben mit Methylalkohol. Schon vorher war versucht worden, durch Destillation eine Reinigung zu erzielen; das Nitrostilben ließ sich unter 14 mm Druck bei 195° als hellgelbes Öl überdestillieren, der Impfkrystall aber bildete sich auch so nicht. Wohl aber erstarrte das destillierte Öl vollständig, als es mit einem mittlerweile gewonnenen Krystall angeimpft wurde. Nachdem der Impfkrystall vorhanden ist, gelingt die Beschaffung größerer Mengen des Nitrostilbens sehr leicht. Wenn die Wasserabscheidung schon sehr weit vorgeschritten ist, d. h. nach 7—8 Tagen, wirft man einen Krystall in die Masse hinein und stellt 3 Tage in den Eisschrank: die nunmehr massenhaft abgeschiedenen gelben Krystalle saugt man ab und wäscht gründlich mit Wasser, dann

Digitized by Google

mit wenig Methylalkohol. Die Ausbeute ist etwa 65 Proc. Die ölige Mutterlauge enthält indessen noch beträchtliche Mengen Nitrostilben; man verarbeitet sie am besten alsbald (bei sehr langem Stehen färbt sich das Öl ganz dunkel) in der oben angegebenen Weise auf Methylalkohol-Anlagerungsprodukt und dann weiter auf Acetaloxim. Das rohe Nitrostilben (Schmelzp. 44°) wird durch wiederholtes Umlösen aus Methylalkohol gereinigt, bis der Schmelzpunkt auf 51° gestiegen ist. Blaßgelbe, in Äther, Alkohol, Benzol leicht, in Eisessig schwerer lösliche Nädelchen.

0,1324 g Subst.: 0,3650 g CO_2, 0,0656 g H_2O. — 0,1270 g Subst.: 6,6 ccm trockn. N (18°, 736 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N$ (239,11)	Ber.	C 75,28	H 5,49	N 5,86
	Gef.	„ 75,21	„ 5,54	„ 5,90.

3-Methyl-benzil-7'-oxim-7,7-dimethylacetal (*α_1-Acetaloxim*).

Man verarbeitet in *einem* Ansatz 5 g Nitrostilben bzw. rohe Methylalkohol-Anlagerungsverbindung und 50 ccm 30 proc. methylalkoholisches Kali. Ausbeute 80—90 Proc. Rohacetal vom Zersetzungsp. 207°, das zur weiteren Verarbeitung genügend rein ist. Umkrystallisieren ist, wie stets bei diesen Acetaloximen, mit ziemlichen Verlusten verbunden; es löst sich erst in der 25—30fachen Menge kochenden Methylalkohols und beim Erkalten krystallisiert kaum die Hälfte wieder aus. Die Mutterlaugen müssen im Vakuum eingedampft werden; man findet darin wechselnde Mengen von dem bereits beschriebenen *Isoxazol*, das aber wahrscheinlich schon im Ausgangsmaterial enthalten war. Farblose, lange dünne Nadeln vom Zersetzungsp. 214°, schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

0,1252 g Subst.: 0,3281 g CO_2, 0,0760 g H_2O. — 0,1260 g Subst.: 5,6 ccm trockn. N (20°, 745 mm).

$C_{17}H_{19}O_3N$ (285,2)	Ber.	C 71,53	H 6,71	N 4,91
	Gef.	„ 71,49	„ 6,79	„ 5,08.

α-3-Methyl-benzil-7'-oxim (*α_1-Monoxim*).

Die Verseifung der Acetalgruppe gelingt glatt durch $1^1/_4$stündiges Erhitzen des *Acetaloxims* mit der 4fachen

Digitized by Google

Menge Eisessig auf dem Dampfbade. Beim Eingießen in Wasser fällt eine zähe, beim Durchkneten mit Eiswasser langsam erstarrende Masse, Schmelzp. 92°; nach zweimaligem Umlösen aus Benzol farblose Nädelchen vom Schmelzp. 113°. Ausbeute fast quantitativ; in den Mutterlaugen Spuren von β_1-Oxim. Außer in Ligroin in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Das Natriumsalz ist orange und schwerer löslich als das reingelbe Salz des β_1-Oxims. In alkoholischer Pyridinlösung entsteht auf Zusatz von *Kobaltsalzen* eine intensiv gelbbraune Färbung, β_1-Oxim gibt diese Reaktion nicht.

0,1121 g Subst.: 0,3086 g CO_2, 0,0554 g H_2O. — 0,1019 g Subst.: 5,4 ccm trockn. N (20°, 743 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N$ (239,11)	Ber.	C 75,28	H 5,49	N 5,86
	Gef.	„ 75,08	„ 5,53	„ 6,04.

Benzoylderivat: Die Benzoylierung ist wegen Gefahr der Umlagerung bei 0° durchzuführen. Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmelzp. 91°; die Mutterlaugen enthalten stets etwas von dem Benzoylderivat des β_1-Monoxims.

0,1362 g Subst.: 5,0 ccm trockn. N (19°, 744 mm).

$C_{22}H_{17}O_3N$ (343,15)	Ber. N 4,08	Gef. N 4,21.

Verseifung mit alkoholisch-wäßriger Natronlauge: 280 mg lieferten 74 (ber. 84) mg *Benzonitril*, Spuren von Oxim und 200 (ber. 210) mg eines Gemischs von Benzoesäure und *m*-Toluylsäure, Schmelzp. 69°.

β-3-Methyl-benzil-7'-oxim (β_1-Monoxim).

Aus dem *Acetaloxim* durch inniges Verreiben und 24stündiges Stehen mit konz. Salzsäure. Große wasserklare Krystalle vom Schmelzp. 134° aus Chloroform; in allen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin leicht löslich.

0,1112 g Subst.: 0,3066 g CO_2, 0,0548 g H_2O. — 0,1242 g Subst.: 6,4 ccm trockn. N (18°, 734 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N$ (239,11	Ber.	C 75,28	H 5,48	N 5,86
	Gef.	„ 75,21	„ 5,51	„ 5,92.

Das *Benzoylderivat* schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 120°. Die *Verseifung* gibt das β_1-Oxim fast quantitativ (97 Proc.) und so gut wie rein (Schmelz. 132°) zurück, neben der berechneten Menge Benzoesäure.

0,1584 g Subst.: 0,4466 g CO_2, 0,0720 g H_2O. — 0,1098 g Subst.: 4,1 ccm trockn. N (19°, 735 mm).

Digitized by Google

$C_{32}H_{17}O_8N$ (343,15)	Ber.	C 76,93	H 5,00	N 4,08
	Gef.	„ 76,92	„ 5,09	„ 4,22.

γ-3-Methyl-benzil-dioxim (γ-Dioxim).

Man geht von ganz reinem *β_1-Monoxim* aus, oximiert bei 0° und fällt schließlich unter Eiskühlung mit Kohlendioxyd, nachdem man mit Äther überschichtet hat. Der ätherische Auszug wird getrocknet und bei höchstens 25° der Äther abgedampft. Der Rückstand, ein fast farbloses Harz, das beim Trocknen im Exsiccator spröde wird, löst sich in wenig warmem Benzol und krystallisiert bei langsamem Verdunsten des Benzols in drusenförmigen Aggregaten von unscharfem Schmelzp. (90—115°). Durch noch zweimaliges Umlösen steigt der Schmelzpunkt auf 118°; die farblosen Krystalle verwittern an der Luft, sie enthalten 1 Mol. Krystallbenzol. Nach Wegtrocknen des Benzols liegt der Schmelzpunkt bei 126,5°. Sehr leicht löslich in fast allen Lösungsmitteln. Das Natriumsalz ist farblos.

0,7106 g Subst. verloren beim Trocknen im Vakuum bei 80° 0,1600 g an Gewicht.

$C_{15}H_{14}O_2N_2 + 1\,C_6H_6$ (332,2) Ber. C_6H_6 23,50 Gef. 22,52.

0,1155 g getrocknete Subst.: 0,2999 g CO_2, 0,0588 g H_2O. — 0,1367 g Subst.: 13,4 ccm trockn. N (21°, 738 mm).

$C_{15}H_{14}O_2N_2$ (254,1)	Ber.	C 70,83	H 5,55	N 11,02
	Gef.	„ 70,84	„ 5,70	„ 11,05.

Das γ-Dioxim ist wenig beständig und lagerte sich einmal schon beim Umkrystallisieren aus Benzol in *β-Dioxim* um (Schmelzp. 146°, umkrystallisiert 150°; Mischprobe). Normalerweise erfolgt die Umwandlung in kochendem Benzol langsam und führt dann nicht zum β-, sondern zum *α-Dioxim*. Ebenso entsteht beim Erhitzen mit Natronlauge kein β-, sondern α-Dioxim; die Reaktion war nach zweistündigem Kochen beendet, und zwar war etwa die Hälfte in fast reines α-Dioxim (Schmelzp. 208°) übergegangen, der Rest in *Furazan* (Schmelzp. 33,5°) verwandelt.

Auch bei den *Versuchen zur Darstellung des γ-Dioxims* wurde anfänglich hauptsächlich α-Dioxim erhalten; es entstanden immer gelbliche bis rötliche Harze, die im Exsiccator zu einer spröden Masse erstarrten, aber schon beim Zerdrücken an der Luft wieder Hydrat-

Digitized by Google

wasser anzogen. Die Schmelzpunkte lagen sehr unscharf zwischen 125 und 180°. Durch Extrahieren mit kaltem Schwefelkohlenstoff ließ sich ein kleiner Teil davon in Lösung bringen und mit Ligroin als farbloses Harz wieder ausfällen. Der Rückstand war im wesentlichen α-Dioxim (bis zu 75 Proc. der Gesamtmenge); er konnte aus viel Methylalkohol umkrystallisiert werden und wurde durch die Schwerlöslichkeit, sowie durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert. Für das α-Dioxim ist weiter charakteristisch die tief braunrote Färbung, die es im Gegensatz zu den anderen Dioximen mit *Kobaltsalzen* in alkoholischer Pyridinlösung gibt.

Der in Schwefelkohlenstoff lösliche Anteil krystallisierte — schlecht — aus wenig Benzol; die Krystalle schmolzen bereits bei 85—95° und verwitterten rasch an der Luft, sie waren offenbar stark benzolhaltig. Nachdem es mittlerweile gelungen war, durch Verwendung ganz reinen Ausgangsmaterials und sehr vorsichtiges Arbeiten reines γ-Dioxim in glatter Weise darzustellen, wurde das gegen 95° schmelzende Präparat nochmals in Benzol gelöst und mit den Krystallen vom Schmelzp. 118° angeimpft. Die sich nunmehr abscheidende Krystallisation hatte ebenfalls den letzteren Schmelzpunkt. Ebenso ließen sich auch die höher schmelzenden Krystalle durch Animpfen ihrer Lösung mit den niedrig schmelzenden in diese umwandeln. Es muß demnach angenommen werden, daß die niedrig schmelzende Modifikation sich nur durch höheren Krystallbenzolgehalt von der höher schmelzenden unterschied, wofür auch die weit schnellere Verwitterung spricht. Wir überzeugten uns noch, daß beide Modifikationen das gleiche Dibenzoylderivat geben.

Dibenzoylderivat: Farblose, in Äther und Benzol leicht, in Alkohol schwerer lösliche Krystalle vom unscharfen Schmelzp. 108—116°. *Verseifung*: 150 mg gaben, mit 10 ccm 10-proc. Natronlauge 6 Stunden lang auf dem Dampfbade erhitzt, 61 (ber. 76) mg *Furazan*, Schmelzpunkt 37°, 65 (ber. 71) mg Benzoesäure und kein Oxim zurück.

0,1596 g Subst.: 8,8 ccm trockn. N (20°, 728 mm).

$C_{29}H_{22}O_4N_2$ (462,2) Ber. N 6,06 Gef. N 6,15.

α-Phenyl-[3-tolyl]-furoxan (XIII).

Aus dem reinen γ-Dioxim mit Natriumhypochloritlösung. Schmelzpunkt des Rohproduktes 64°, nach zweimaligem Umlösen aus Methylalkohol bei 75,5°; Mischprobe mit *β-Phenyl-[3-tolyl]-furoxan* (XIV): Etwa 61°. Farblose, leicht lösliche Blättchen.

0,1018 g Subst.: 0,2662 g CO_2, 0,0440 g H_2O. — 0,0984 g Subst.: 10,0 ccm trockn. N (20°, 735 mm).

$C_{15}H_{12}O_2N$ (252,1)	Ber.	C 71,40	H 4,80	N 11,11
	Gef.	„ 71,34	„ 4,84	„ 11,30.

Digitized by Google

Durch *Reduktion des α-Furoxans* wurde eine zunächst halbfeste, nach dem Trocknen spröde Masse von unscharfem Schmelzp. (100—110°) erhalten; klare Schmelze erst bei 182° (offenbar geringe Umwandlung in α-Dioxim). Durch zweimaliges Umlösen aus Benzol stieg der Schmelzpunkt auf 118°, und eine Mischprobe mit benzolhaltigem *γ-Dioxim* zeigte keine Erniedrigung.

III. Oxime des 4-Methyl-benzils.

4-Methyl-7-nitrostilben.

Ein Gemisch von 10 g *p-Tolyl-nitromethan*, 7,1 g *Benzaldehyd*, 0,35 g Methylamin-chlorhydrat, 0,15 g entwässerter Soda und einigen Tropfen absolutem Alkohol erstarrt nach mehrtägigem Stehen großenteils zu einem gelben Krystallbrei. Das *Nitrostilben* krystallisiert aus Alkohol in schönen gelben Prismen vom Schmelzp. 75—76°.

0,1591 g Subst.: 0,4394 g CO_2, 0,0798 g H_2O. — 0,1521 g Subst.: 8,22 ccm trockn. N (20°, 731 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N$ (239,2)	Ber.	C 75,29	H 5,48	N 5,86
	Gef.	„ 75,34	„ 5,61	„ 6,05.

4-Methyl-benzil-7-oxim-7',7'-dimethylacetal (α₂-Acetaloxim).

Verschmelzungstemperatur 150°. Das *Acetaloxim* wird schon durch Aufnehmen in Wasser fast völlig ausgefällt. Schmelzpunkt nach Umlösen aus Alkohol: 217°. Filzige, farblose, sehr schwer lösliche Nadeln.

0,1121 g Subst.: 0,2942 g CO_2, 0,0700 g H_2O. — 0,1388 g Subst.: 6,25 ccm trockn. N (20°, 734 mm).

$C_{17}H_{19}O_3N$ (285,25)	Ber.	C 71,54	H 6,71	N 4,91
	Gef.	„ 71,60	„ 6,99	„ 5,07.

α-4-Methyl-benzil-7-oxim (α₂-Monoxim).

Das *Acetal* wird mit der vierfachen Menge Eisessig bis zur Lösung erwärmt und dann noch 10 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Verseifung zum *α-Monoxim* ist dann vollständig. Gut ausgebildete, durchsichtige Krystalle aus Benzol vom Schmelzp. 115°. Sehr leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln,

Digitized by Google

etwas schwerer nur in Benzol. Vielstündiges Kochen mit Alkohol läßt es im wesentlichen unverändert; kalte konz. Salzsäure lagert langsam in *β_2-Monoxim* um.

0,1483 g Subst.: 0,4098 g CO_2, 0,0736 g H_2O. — 0,1642 g Subst.: 9,0 ccm trockn. N (20,5°, 721 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N$ (239,2)	Ber.	C 75,29	H 5,48	N 5,86
	Gef.	„ 75,38	„ 5,55	„ 6,05.

Benzoylderivat: Farblose, glänzende, bei 118° schmelzende Nadeln; in Alkohol in der Kälte ziemlich schwer löslich.

0,1235 g Subst.: 0,3493 g CO_2, 0,0581 g H_2O. — 0,1229 g Subst.: 4,7 ccm trockn. N (22,5°, 740 mm).

$C_{22}H_{17}O_3N$ (343,3)	Ber.	C 76,93	H 4,99	N 4,08
	Gef.	„ 77,16	„ 5,26	„ 4,30.

Verseifung mit kalter, alkoholisch-wäßriger Natronlauge: 0,85 g Subst. gaben 0,06 g Oxim zurück, und zwar nach Schmelzpunkt und Mischprobe im wesentlichen β_2-Monoxim, ferner *p-Tolunitril* (daraus 0,22 g *p-Toluylsäure*, berechnet 0,30 g) und 0,51 g Benzoesäure, berechnet 0,58 g.

β-4-Methyl-benzil-7-oxim (β_2-Monoxim).

Aus dem *Acetaloxim* mit kalter konz. Salzsäure in 20 Stunden. Aus Benzol sternartig gruppierte, weiße Nadeln vom Schmelzp. 134°, die etwas schwerer löslich sind als das α-Oxim. Das rein gelbe Natriumsalz krystallisiert selbst aus ziemlich verdünnter Natronlauge noch aus.

0,1495 g Subst.: 0,4132 g CO_2, 0,0747 g H_2O. — 0,1232 g Subst.: 6,80 ccm trockn. N (22°, 722 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N$ (239,2)	Ber.	C 75,29	H 5,48	N 5,86
	Gef.	„ 75,40	„ 5,59	„ 6,07.

Das *Benzoylderivat* krystallisiert aus Alkohol in kleinen, glänzenden Würfeln, Schmelzp. 156°. *Verseifung* liefert quantitativ das β_2-Monoxim zurück.

0,1218 g Subst.: 0,3424 g CO_2, 0,0569 g H_2O. — 0,1345 g Subst.: 5,25 ccm trockn. N (20,5°, 728 mm).

$C_{22}H_{17}O_3N$ (343,3)	Ber.	C 76,93	H 4,99	N 4,08
	Gef.	„ 76,69	„ 5,23	„ 4,35.

α-4-Methyl-benzil-dioxim (α-Dioxim).

Die Oximierung des *α_2-Monoxims* in kalter alkalischer Lösung liefert in nahezu theoretischer Ausbeute ein gegen

Digitized by Google

200° schmelzendes Rohprodukt, das aus viel Alkohol in perlmutterartig glänzenden Blättchen auskrystallisiert. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, leicht in Natronlauge unter Bildung des farblosen Natriumsalzes. Die reine Substanz schmilzt bei 223—224°.[1])

0,1440 g Subst.: 0,3744 g CO_2, 0,0745 g H_2O. — 0,1178 g Subst.: 11,95 ccm trockn. N (20°, 727 mm).

$C_{15}H_{14}O_2N_2$ (254,2)	Ber.	C 70,84	H 5,55	N 11,02
	Gef.	„ 70,93	„ 5,79	„ 11,30.

Dibenzoylderivat: Weiße Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 184°. Bei vorsichtiger *Verseifung* mit alkoholisch-wäßriger Natronlauge wird nur ein sehr geringer Teil weitgehend zersetzt, ganz überwiegend wird das *α-Dioxim* zurückgebildet (aus 0,60 g Subst.: 0,27 g α-Dioxim statt berechnet 0,33 g).

0,1408 g Subst.: 0,3888 g CO_2, 0,0626 g H_2O. — 0,1262 g Subst.: 6,9 ccm trockn. N (18,5°, 737 mm).

$C_{29}H_{22}O_4N_2$ (462,4)	Ber.	C 75,29	H 4,80	N 6,06
	Gef.	„ 75,33	„ 4,98	„ 6,21.

Durch Kochen seiner alkoholischen Lösung wird das α-Dioxim nicht oder kaum verändert, dagegen wird es durch 12stündiges Erhitzen mit der fünffachen Menge Alkohol im Rohr auf 150° quantitativ in *β-Dioxim* umgelagert. Rascher noch erfolgt die Umwandlung mit Natronlauge: Am besten erwärmt man das α-Dioxim in konzentrierter alkalischer Lösung 6 Stunden lang auf dem Wasserbad und läßt erkalten. Das Natriumsalz des β-Dioxims scheidet sich sehr vollständig aus; man saugt es ab, nimmt es in reinem Wasser auf und fällt mit Salzsäure. Das β-Dioxim entsteht so sofort völlig rein. — Auch schon bei der Oximierung des α_2-Monoxims entstehen nicht unbeträchtliche Mengen von β-Dioxim; so konnten aus 1,5 g Rohprodukt durch fraktionierte Krystallisation neben 1,1 g reinem α-Dioxim auch 0,25 g β-Dioxim isoliert werden. Das

[1]) Der Stoff ist bereits von G. Ponzio u. V. Bernardi, Gaz. 53, 813 (1923), auf anderem Wege erhalten und als *β-Phenyl-p-toluyl-glyoxim* bezeichnet worden. Der Schmelzpunkt des Dioxims selbst wie der des Dibenzoylderivats ist dort ebenso angegeben wie oben.

Digitized by Google

β-4-Methyl-benzil-dioxim (β-Dioxim)

wird am besten, wie oben, durch Kochen des *α*- oder auch des *δ*-Dioxims mit Natronlauge hergestellt. Es krystallisiert aus Benzol in kleinen weißen Aggregaten, die bei 184° schmelzen und luft- oder exsiccatortrocken $^1/_2$ Mol. Krystallbenzol enthalten.

0,1404 g Subst.: 0,3796 g CO_2, 0,0749 g H_2O. — 0,1174 g Subst.: 9,8 ccm trockn. N (22°, 742 mm).

$C_{15}H_{14}O_2N_2 + {}^1/_2 C_6H_6$ (293,2)	Ber.	C 73,67	H 5,85	N 9,56
	Gef.	„ 73,76	„ 5,97	„ 9,43.

In Äther, Alkoholen und Chloroform sehr leicht, in Benzol schwerer löslich. Das Natriumsalz ist farblos und wird durch stundenlanges Kochen mit Natronlauge nicht verändert.

Dibenzoylderivat: Kleine derbe Krystalle aus wenig Methylalkohol, Schmelzp. 140°. *Verseifung* mit Natronlauge liefert fast ohne Verlust *β*-Dioxim und Benzoesäure.

0,1352 g Subst.: 0,3731 g CO_2, 0,0599 g H_2O. — 0,1317 g Subst.: 9,4 ccm trocknes N (19°, 727 mm).

$C_{29}H_{22}O_4N_2$ (462,35)	Ber.	C 75,30	H 4,80	N 6,06
	Gef.	„ 75,28	„ 4,96	„ 6,28.

δ-4-Methyl-benzil-dioxim (δ-Dioxim) (XII).

Die *Oximierung des β_2-Monoxims* in 10-proc. Natronlauge ergibt, wenn nach 2tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur mit Kohlensäure gefällt wird, einen weißen festen Niederschlag, der sich gut absaugen läßt. Das Rohprodukt beginnt nach dem Trocknen im Exsiccator bereits bei etwa 70° zu sintern (Hydratwasser?) und schmilzt dann schließlich ziemlich scharf bei 153—156°. Aus Benzol erhält man kleine weiße, in Alkohol, Äther, Aceton sehr leicht, in Benzol und Chloroform schwerer lösliche Nadeln vom Schmelzp. 160°; sie enthalten, wie das *β*-Dioxim, ein halbes Mol. Krystallbenzol, geben aber, mit dem *β*-Dioxim gemischt, eine kräftige Schmelzpunktserniedrigung, die Mischprobe schmilzt um 150°. Das *δ-Dioxim* ist ziemlich beständig, krystallisiert z. B. nach längerem Kochen mit Benzol unverändert aus; beim Aufbewahren sinkt der Schmelzpunkt allmählich (in 4 Wochen um 2°). Erhitzen mit Natronlauge lagert quantitativ in *β*-Dioxim um.

Digitized by Google

0,1338 g Subst.: 0,3613 g CO_2, 0,0729 g H_2O. — 0,1208 g Subst.: 9,9 ccm trockn. N (15,5°, 731 mm).

$C_{15}H_{14}O_2N_2 + {}^1/_2 C_6H_6$ (293,2)	Ber.	C 73,67	H 5,85	N 9,56
	Gef.	„ 73,70	„ 6,12	„ 9,34.

Das *Dibenzoylderivat* erstarrt nur langsam, rascher beim Anreiben mit Methylalkohol. Derbe weiße Rosetten vom Schmelzp. 119° aus Methylalkohol.

0,1322 g Subst.: 0,3670 g CO_2, 0,0595 g H_2O. — 0,0957 g Subst.: 5,3 ccm trockn. N (16°, 728 mm).

$C_{29}H_{22}O_4N_2$ (462,4)	Ber.	C 75,30	H 4,80	N 6,06
	Gef.	„ 75,53	„ 5,04	„ 6,27.

Phenyl-[4-tolyl]-furazan (XV).

0,1 g reines *Dibenzoyl-δ-dioxim* werden mit 3—4 ccm 10-proc. Natronlauge angesetzt. Nach 10tägigem Stehen schmilzt der ungelöst gebliebene Anteil nach Auswaschen und Trocknen bei 80°. Es ist reines *Furazan*. Die alkalische Mutterlauge gibt mit Kohlendioxyd keine Fällung, durch Salzsäure wird reine Benzoesäure abgeschieden. Durch kalte wäßrige Natronlauge wird das Dibenzoyl-Derivat des δ-Dioxims also vollkommen glatt in Furazan und Benzoesäure gespalten. Dagegen wird in alkoholisch-wäßriger Natronlauge (0,5 g Dibenzoylderivat in 10 ccm Alkohol gelöst und mit ebenso viel 10-proc. Natronlauge versetzt) nur die Hälfte der berechneten Menge Furazan (0,12 g) gebildet. Der Rest wird zu δ-Dioxim, identifiziert durch Schmelzpunkt und Mischprobe, zurückverseift (gef. ebenfalls 0,12 g; außerdem wurden 0,23 g Benzoesäure isoliert). — Das Furazan krystallisiert aus Alkohol in kleinen farblosen Würfeln, die scharf bei 80° schmelzen und in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

4,909 mg Subst.: 13,775 mg CO_2, 2,30 mg H_2O. — 3,079 mg Subst.: 0,322 ccm N (15°, 722 mm).

$C_{15}H_{12}ON_2$ (236,2)	Ber.	C 76,24	H 5,12	N 11,86
	Gef.	„ 76,55	„ 5,24	„ 11,78.

β-Phenyl-[4-tolyl]-furoxan (XIV).

Erhalten durch Oxydation des *δ-Dioxims* mit Natriumhypochloritlösung. Das Rohprodukt (Schmelzp. 114°) wird

Digitized by Google

aus Alkohol umgelöst; glänzende, ziemlich leicht lösliche Blättchen vom Schmelzp. 117°.

0,1269 g Subst.: 0,3316 g CO_2, 0,0575 g H_2O. — 0,1022 g Subst.: 10,2 ccm trockn. N (17°, 731 mm).

$C_{15}H_{12}O_2N_2$ (252,2)	Ber.	C 71,40	H 4,80	N 11,11
	Gef.	„ 71,29	„ 5,07	„ 11,30.

Reduziert man das Furoxan in bekannter Weise (Temperatur zweckmäßig etwas höher als gewöhnlich, 40—45°), so erhält man ein Dioxim, das, in Natronlauge gelöst und mit Kohlendioxyd wieder ausgefällt, sich beim Erhitzen genau wie ebenso behandeltes *δ-Dioxim* verhält und nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 159° schmilzt; Mischprobe mit reinem δ-Dioxim ebenfalls 159°. Ausbeute an δ-Dioxim etwa 60 Proc.

4-Methyl-7'-nitrostilben.

Aus *p-Toluylaldehyd* und *Phenylnitromethan* durch Kondensation mit Methylamin, vorteilhaft im Eisschrank. Nach 3—5 Tagen erfolgt Krystallisation. Das reine *Nitrostilben* kommt aus Methylalkohol in gelben Nadeln oder Blättchen vom Schmelzp. 79° heraus; Ausbeute 85 Proc. d. Th. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin.

0,1304 g Subst.: 0,3603 g CO_2, 0,0645 g H_2O. — 0,1268 g Subst.: 6,9 ccm trockn. N (20°, 729 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N$ (239,11)	Ber.	C 75,29	H 5,48	N 5,86
	Gef.	„ 75,36	„ 5,54	„ 6,08.

Aus den zunächst ölig bleibenden Anteilen der Kondensation und aus den methylalkoholischen Krystallisationsmutterlaugen scheiden sich bei langem Stehen und allmählichem Verdunsten des Lösungsmittels neben dem gelben Nitrostilben auch *zwei farblose Stoffe* aus, nämlich filzige Nadeln und große wasserklare Prismen. Der Schmelzpunkt der ersteren wird nach häufigem Umlösen aus Methylalkohol bei 168° konstant. Es liegt wohl ein ähnliches Kondensationsprodukt vor, wie es auch bei der Bildung der beiden 2-Methyl-7-nitrostilbene in geringen Mengen auftritt (vgl. dort). Die Substanz ist schwer löslich; Permanganatreaktion negativ.

0,1226 g Subst.: 0,3579 g CO_2, 0,0670 g H_2O. — 0,1124 g Subst.: 4,2 ccm trockn. N (15°, 728 mm). — 0,0752 g Subst.: 0,2196 g CO_2, 0,0397 g H_2O. — 0,0955 g Subst.: 3,7 ccm trockn. N (19°, 742 mm).

Digitized by Google

$C_{21}H_{19}O_2N$ (317,16).

Ber.	C 79,46	H 6,04	N 4,42
Gef.	„ 79,64, 79,67	„ 6,12, 5,91	„ 4,24, 4,42.

Das zweite Nebenprodukt, die großen Prismen, schmelzen nach wiederholtem Umlösen aus Methylalkohol bei 93°. Ihre Lösung in methylalkoholischem Kali bleibt beim Verdünnen mit Wasser klar, beim Erwärmen mit wäßriger Natronlauge lösen sie sich dagegen nur zum Teil, unter Abscheidung eines gelben Niederschlages, der leicht als *4-Methyl-7'-nitrostilben* zu erweisen ist. Das Ergebnis der Analyse spricht für das Vorliegen eines Methylalkohol-Additionsprodukts an das Nitrostilben (*1-Phenyl-2-[4-tolyl]-2-methoxy-1-nitroäthan*).

0,1278 g Subst.: 0,3333 g CO_2, 0,0750 g H_2O. — 0,1532 g Subst.: 7,1 ccm trockn. N (23°, 733 mm).

$C_{16}H_{17}O_3N$ (271,23)	Ber.	C 70,82	H 6,32	N 5,17
	Gef.	„ 71,15	„ 6,57	„ 5,15.

Der Analyse zufolge wäre auch das entsprechende Äthylalkohol-anlagerungsprodukt nicht ausgeschlossen; wir haben daher beide Verbindungen durch Lösen des Nitrostilbens in methyl-, bzw. äthylalkoholischem Alkali, Verdünnen mit Wasser und Ausfällen mit Kohlendioxyd dargestellt. Erstere schmolz bei 101—102° (Nadeln), letztere bei 95—96° (derbe Krystalle), beide jedoch gaben mit der fraglichen Substanz eine Schmelzpunktsdepression. Nun existieren aber alle diese Verbindungen in zwei stereoisomeren Formen[1]), von denen immer die eine beim Ausfällen aus den Alkalisalzlösungen ganz überwiegend sich bildet; demnach besteht also eine Möglichkeit, die fragliche Verbindung in eines der synthetisch dargestellten Anlagerungsprodukte umzuwandeln. Wir haben die Substanz vom Schmelzp 93° sowohl in methyl- wie in äthylalkoholischem Kali gelöst, mit Wasser verdünnt und mit Kohlendioxyd gefällt. In beiden Fällen entstand das bei 101 bis 102° schmelzende, in Nadeln krystallisierende Methylalkohol-anlagerungsprodukt (Mischprobe). Es kann mithin keinem Zweifel unterliegen, daß das aus der Kondensationsmasse erhaltene Nebenprodukt vom Schmelzp. 93° das stereoisomere Methylalkohol-Anlagerungsprodukt vorstellt; über seine Entstehung vermögen wir keine begründete Vermutung zu äußern.

4-Methyl-benzil-7'-oxim-7,7-dimethylacetal (*α_1-Acetaloxim*).

Die Schmelze wird bei 160° vorgenommen; bei Zugabe von Wasser zur Schmelze wird das *Acetaloxim* fast restlos ausgeschieden. Schwer lösliche, farblose, verfilzte Nädelchen

[1]) J. Meisenheimer u. F. Heim, A. 355, 271 (1907).

Digitized by Google

aus der etwa 10fachen Menge kochendem Methylalkohol; Zersetzung bei 215°.

0,1202 g Subst.: 0,3223 g CO_2, 0,0746 g H_2O. — 0,1955 g Subst.: 9,0 ccm trockn. N (21°, 731 mm).

$C_{17}H_{19}O_3N$ (285,16)	Ber.	C 71,54	H 6,71	N 4,81
	Gef.	„ 71,47	„ 6,79	„ 5,14.

Die Acetalgruppe ist verhältnismäßig schwer verseifbar. Nach Erwärmen mit der 8fachen Menge Eisessig bis zur Lösung und 10stündigem Stehen war das Acetaloxim nicht, nach 4stündigem Stehen auf siedendem Wasserbade nur zur Hälfte verändert; der verseifte Anteil erwies sich als *β_1-Monoxim*. Kurzes Anreiben mit kalter konz. Salzsäure ließ das Acetaloxim im wesentlichen unverändert.

β-4-Methyl-benzil-7'-oxim (β_1-Monoxim).

Aus dem *Acetaloxim* durch inniges Verreiben mit der 20fachen Menge konz. Salzsäure und 24stündiges Stehen bei Zimmertemperatur. Farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 120—121° aus Schwefelkohlenstoff; sehr löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. Das gelbe Natriumsalz ist in Natronlauge wenig löslich.

0,1453 g Subst.: 0,4006 g CO_2, 0,0702 g H_2O. — 0,1356 g Subst.: 7,3 ccm trockn. N (16°, 728 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N$ (239,11)	Ber.	C 75,28	H 5,49	N 5,86
	Gef.	„ 75,19	„ 5,41	„ 6,09.

Benzoylderivat. Farblose Krystalle aus Alkohol, Schmelzp. 94°. In Benzol leicht, in Alkohol und Äther weniger löslich. Bei der *Verseifung* lieferten 340 mg mit alkoholisch-wäßriger Natronlauge 230 (ber. 237) mg *β_1-Monoxim* zurück und 118 (ber. 121) mg Benzoesäure.

0,1696 g Subst.: 0,4789 g CO_2, 0,0773 g H_2O. — 0,1254 g Subst.: 4,6 ccm trockn. N (18°, 730 mm).

$C_{22}H_{17}O_3N$ (343,15)	Ber.	C 76,93	H 5,00	N 4,08
	Gef.	„ 77,01	„ 5,10	„ 4,13.

γ-4-Methyl-benzil-dioxim (γ-Dioxim).

Die Oximierung des β_1-Monoxims führt ohne Schwierigkeit[1]) zu einem einheitlichen Dioxim von dem üblichen

[1]) Ein einziges Mal wurde ohne erkenntliche Ursache statt des γ-Dioxims das β-Dioxim erhalten.

Digitized by Google

Aussehen der *amphi*-Benzildioxime. Es bildet zunächst eine zähe, hellgraue Masse, die in Eis langsam erstarrt und ganz spröde wird; sie sintert bei 110° anscheinend unter Abgabe von Hydratwasser und schmilzt endgültig bei 142°. Zum Umlösen eignet sich am besten Chloroform; farblose Nadeln vom Schmelzp. 146°, die 1 Mol. Krystallchloroform enthalten, dieses im Vakuumtrockner bei 100° abgeben und dann bei 150° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, schwerer in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Bei kurzem Kochen mit Benzol wird es nicht verändert. Das Natriumsalz ist farblos.

0,6488 g Subst. verloren im Vakuum bei 100° 0,2002 g an Gewicht.

$C_{15}H_{14}O_2N_2 + CHCl_3$ (373,5) Ber. $CHCl_3$ 32,0
Gef. „ 30,9.

0,1608 g getrocknete Subst.: 0,4168 g CO_2, 0,0812 g H_2O. — 0,1133 g Subst.: 11,3 ccm trockn. N (21°, 733 mm).

$C_{15}H_{14}O_2N_2$ (254,13) Ber. C 70,83 H 5,55 N 11,02
Gef. „ 70,72 „ 5,65 „ 11,17.

Das *Dibenzoylderivat* krystallisiert aus Alkohol in feinen, farblosen Prismen vom Schmelzp. 137°. In Alkohol mäßig, in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Petroläther leicht löslich.

0,1487 g Subst.: 8,2 ccm trockn. N (22°, 732 mm).

$C_{29}H_{22}O_4N_2$ (462,20) Ber. N 6,06 Gef. N 6,15.

Verseifung des Dibenzoylderivates. 100 mg gaben nach 6tägigem Stehen mit 3 ccm 15-proc. Natronlauge 47 (ber. 51) mg *Furazan* und ebensoviel (ber. 53 mg) Benzoesäure. Das Furazan wurde durch seinen Schmelzpunkt (80°) und Mischprobe mit dem aus dem δ-Dioxim erhaltenen identifiziert.

α-Phenyl-[4-tolyl]-furoxan (XIII).

Wird aus dem γ-Dioxim durch Oxydation mit Natriumhypochloritlösung in quantitativer Ausbeute gewonnen. Schmelzpunkt des Rohproduktes unscharf 114°, nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol stark lichtbrechende, farblose Blättchen vom Schmelzp. 121°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Eine Mischprobe mit dem *β-Furoxan* aus δ-Dioxim vom Schmelzp. 117° schmilzt bereits bei 102°.

Digitized by Google

0,1357 g Subst.: 0,3545 g CO_2, 0,0586 g H_2O. — 0,1425 g Subst.: 14,5 ccm trockn. N (22°, 738 mm).

$C_{15}H_{12}O_2N_2$ (252,12)	Ber.	C 71,40	H 4,80	N 11,11
	Gef.	„ 71,27	„ 4,83	„ 11,35.

Vorsichtige *Reduktion* mit Zinkstaub führt ausschließlich zum γ-Dioxim; wird das, wohl infolge Beimischung zinkhaltiger Verunreinigungen, zunächst sehr unscharf schmelzende Rohprodukt in Natronlauge gelöst und mit Kohlendioxyd wieder ausgefällt, so liegt der Schmelzpunkt nach dem Trocknen bereits bei 138° und steigt durch einmaliges Umlösen aus Chloroform auf 142°. Die Mischprobe mit dem wie oben bereiteten γ-Dioxim gab keine Erniedrigung.

[Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M.]

(Eingelaufen am 2. Januar 1929).

Die relative Bildungsleichtigkeit von fünf-, sechs- und siebengliedrigen Kohlenstoffringen;

von *Julius v. Braun* und *Gottfried Manz.*

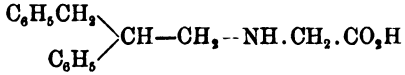
In zwei kurzen Mitteilungen[1]) ist in letzter Zeit von dem einen von uns mit mehreren Mitarbeitern ein Weg skizziert worden, der in recht einwandfreier Weise die Frage zu beantworten gestattet, welche von zwei analog gebauten, aber in ihrer Länge verschiedenen offenen Ketten mit größerer Leichtigkeit sich zum Ring schließt. Die Arbeitsmethode besteht in der Synthese einer Verbindung, deren strukturelle Verhältnisse rein formal einen Ringschluß nach zwei verschiedenen Richtungen gestatten und in der experimentellen Feststellung, welcher von beiden vorwie-

[1]) B. 60, 2602 (1927); 61, 441 (1928).

Digitized by Google

gend oder im günstigsten Fall sogar ausschließlich erfolgt.[1]) Es ist klar, daß eine Vergesellschaftung zweier Ringschlußmöglichkeiten in einem Molekül alle die Zufälligkeiten des Reaktionsverlaufs ausschließt, die sich dann bieten, wenn in Parallelversuchen zwei getrennte, analog gebaute, aber in ihrer Länge verschiedene offene Moleküle auf den Ringschluß hin z. B. vom Standpunkt der Reaktionsgeschwindigkeit geprüft werden.

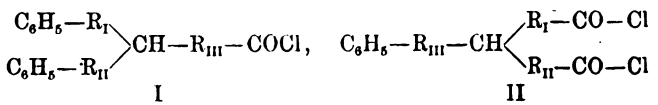
Die Methode läßt sehr zahlreiche Variationen zu und kann zur Prüfung der Bildung sowohl hetero- wie carbocyclischer Ringe herangezogen werden. Auf dem erstgenannten Gebiet ist bis jetzt nur das Verhalten des *β-Benzyl-β-phenyl-äthyl-glycins*



beschrieben worden, dessen Chlorid unter CO-Austritt ausschließlich nach dem zum N *β*- und nicht *γ*-ständigen aromatischen Kern hin den Ring schließt, während an sich *beide* Verbindungen:

$C_6H_5CH_2.CH_2NH.CH_2CO_2H$ und $C_6H_5CH_2CH_2CH_2NHCH_2CO_2H$

zur Reaktion befähigt sind. Etwas eingehender wurde die Bearbeitung der Frage im carbocyclischen Gebiet in Angriff genommen, und zwar am Beispiel von Chloriden fettaromatischer Mono- und Dicarbonsäuren von der allgemeinen Formel I und II:



I II

Beide sind unter dem Einfluß von $AlCl_3$ imstande, die intramolekulare Friedel-Craftssche Reaktion einzugehen, und zwar die Säuren II, falls R_{III} nicht gleich 0 ist, aus räumlichen Gründen ebenso wie die Säuren I, nur einmal. Als nun die Verbindungen III—V der Reaktion unterworfen wurden,

[1]) Zu gleicher Zeit ist ein dasselbe Ziel verfolgender Versuch von H. Leuchs [B. 61, 144 (1928)] angestellt worden.

Digitized by Google

III $\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\!-\!COCl$, IV $C_6H_5CH_2.CH\!<\!\begin{matrix} COCl \\ CH_2.COCl \end{matrix}$

V $C_6H_5CH_2.CH\!<\!\begin{matrix} CH_2.COCl \\ CH_2CH_2COCl \end{matrix}$

zeigte sich, daß bei III und IV von den zwei Ringschlußmöglichkeiten, die zu einem Hydrindon- oder einem Tetralonderivat führen müssen, *nur* der Tetralonringschluß sich beobachten ließ und daß auch bei V der mit Hilfe der Kette

$$-\overset{\diagup}{C}H-CH_2.CH_2.COCl$$

stattfindende Ringschluß zugunsten des zu einem Tetralonderivat führenden Ringschlusses mit Hilfe der Kette

$$-CH\!<\!\begin{matrix} \\ CH_2COCl \end{matrix}$$

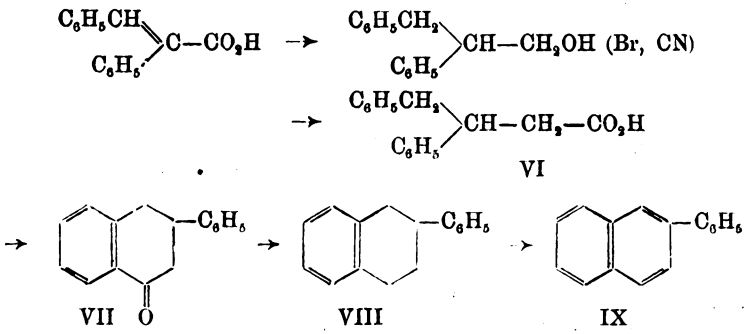
vollständig in den Hintergrund gedrängt wurde. Die Versuche hatten also im Rahmen des bearbeiteten Materials zu dem Resultat geführt, daß sich an einen Benzolkern eine viergliedrige Kohlenstoffkette leichter als eine drei- und leichter als eine fünfgliedrige ringförmig anfügen läßt.

Das Ergebnis verlangte eine Erweiterung; es mußte einmal geprüft werden, ob in III, IV oder V die Verhältnisse gleich bleiben, wenn die Verzweigungsstelle im Molekül, d. h. die Stellung von $-\overset{\diagup}{C}H$, ohne daß die Entfernung der Arylreste und Carboxylgruppen verändert wird, eine Verschiebung erleidet und es mußte zweitens untersucht werden, wie sich die Verhältnisse gestalten würden, wenn nicht die Möglichkeit für den Ringschluß einer drei- und vier-, und einer vier- und fünfgliedrigen, sondern einer drei- und fünfgliedrigen Kette gegeben ist.

Zur Prüfung der ersten Frage wählten wir die β,γ-Diphenylbuttersäure (VI) die wir auf einem gegenüber den bisher benutzten etwas einfacheren Wege synthetisieren konnten: die Untersuchung ihres Chlorids zeigte in Übereinstimmung mit dem bei III erzielten Resultat, daß die Bildung des Hydrindenderivats gegenüber der Bildung des Tetralinabkömmlings völlig in den Hintergrund gedrängt

Digitized by Google

wird, denn das einheitliche beim Ringschluß resultierende Keton (VII) ließ sich glatt in β-Phenylnaphtalin (IX) verwandeln:



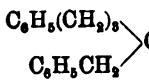
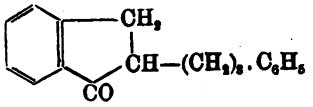
Der hydrierte Naphtalinring bildet sich also (und zwar in seiner α-Ketonform) offenbar unabhängig von Einzelheiten des Molekularbaues der Ausgangsverbindung immer leichter als der Hydrindenring.[1]) Da er sich nun nach dem Ergebnis von V auch leichter als der Benzosuberanring bildet, so bot ein besonderes Interesse die möglichst exakte Beantwortung der zweiten vorhin aufgeworfenen Frage: wie wird sich die Bildungsleichtigkeit des Hydrinden- zu der des Benzosuberanringes verhalten?

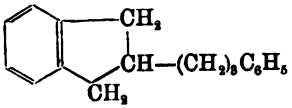
Zur Prüfung dieser Frage zogen wir zunächst die leicht zu fassende *Benzyl-γ-phenylpropylessigsäure* (X) heran und stellten fest, daß das aus ihrem Chlorid resultierende Ringketon (XI) der Hydrindenreihe angehört: denn es kann synthetisch aus Hydrindon gewonnen werden.

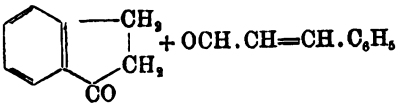
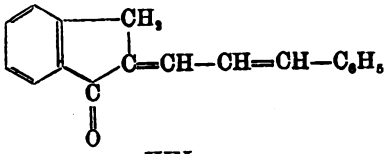
Das gleiche Ergebnis lieferte uns die als zweites Beispiel herangezogene *α-Benzylglutarsäure* (XIV), die wir — einen neuen Darstellungsweg benutzend — reiner als sie bisher bekannt war, fassen konnten: die aus ihr resultierende Ketosäure XV erwies sich auf Grund ihres Abbaues zum

[1]) Ganz in Übereinstimmung damit steht endlich noch eine ältere Beobachtung von Schaarschmidt und Georgeacopol [B. 51, 1082 (1918)], wonach aus o-α-Naphtylbenzoesäure Benzanthron und nicht Benzofluorenon entsteht. Wegen des Peri-Ringschlusses liegen die Verhältnisse hier allerdings etwas außerhalb der von uns verfolgten Linie.

Digitized by Google

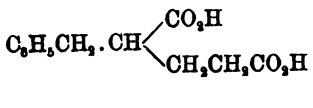
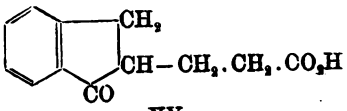
X  XI → 

→ XII 

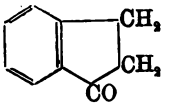
 

XIII

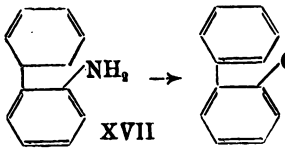
α-Hydrindon XVI auch als Abkömmling der Hydrinden- und nicht der Benzosuberanreihe:

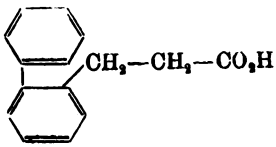
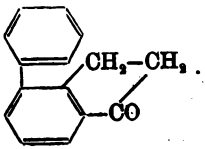
XIV XV

XVI → 

Als drittes Beispiel zogen wir endlich die *2-Biphenyl-propionsäure* XIX von einem gegenüber I ein klein wenig abweichenden, gerade deshalb aber für die Untersuchung besonders willkommenen Typus dar. Wir konnten sie, ausgehend vom o-Aminobiphenyl XVII, aufbauen und bei der Untersuchung ihres Chlorids feststellen, daß auch hier der fünf- und nicht der siebengliedrige Ring geschlossen wird:

 [CH_2NH_2, CH_2OH, CH_2Br, $CH_2CH(CO_2R)_2$]

XVII XVIII

→ XIX  → XX 

Digitized by Google

Es folgt daraus also, daß der Hydrindenring leichter als der Benzosuberanring gebildet wird, und das Gesamtergebnis der nunmehr abgerundeten Versuche lautet dahin, daß die Bildungstendenz des Tetralinringes eine dominierende ist; ihr folgt die Bildungstendenz des Hydrinden- und erst in weiterem Abstand die des Benzosuberanringes.

Soweit es sich um das Verhältnis des Tetralin- und Hydrindenringes handelt, ist das Resultat neu, denn die Untersuchung des Verhaltens von $C_6H_5(CH_2)_2COCl$ und $C_6H_5(CH_2)_3COCl$, die beide unter den richtigen Bedingungen fast quantitativ α-Hydrinden bzw. α-Tetralon liefern[1]), bietet zu seiner Ableitung keinerlei Anhaltspunkte. Weniger überraschend ist das den Siebenring betreffende Ergebnis, denn aus $C_6H_5(CH_2)_4COCl$ ist es bisher nie gelungen, in einer mehr als bescheidenen Ausbeute Benzosuberon zu fassen; da aber die Frage, ob hier nicht sekundäre Umformungen des primär gebildeten Ketons daran Schuld sind, noch nicht geklärt werden konnte, so wird erst durch die von uns angewandte Arbeitsmethode ein richtiger Einblick in die Verhältnisse gewonnen; es bedarf wohl kaum eines Hinweises darauf, daß die gleiche Arbeitsmethode auch auf den Vergleich des Ringschlusses Sauerstoff-freier Kohlenstoffketten (z. B. $C_6H_5CH_2.CH(CH_2Cl)CH_2.CH_2.Cl$ usw.), sowie alkylierter Ketten sich wird ausdehnen lassen.

Was schließlich die Bewertung des bisher erzielten Resultats vom Standpunkt der modernen Spannungstheorie betrifft[2]), die bekanntlich im Hydrindenring eine geringe Spannung, im multiplanen Tetralin- und Benzosuberanring einen spannungslosen Zustand annimmt, so erscheint vor allem die bevorzugte Bildung des Tetralinringes den beiden anderen Ringen gegenüber verständlich: in einem Fall ist es die größere Wahrscheinlichkeit, daß das an einem zum Aryl

[1]) Vgl. z. B. Amagat, Bl. (4) 41, 940 (1927). Die von Kipping und Hill [Soc. 75, 148 (1899)] und von Mayer und Stamm [B. 56, 1424 (1927)] erzielten geringen Ausbeuten an α-Tetralon haben im wesentlichen ihren Grund in sekundären Selbstkondensationen des Ketons. Vgl. auch die folgende Abhandlung.

[2]) Vgl. dazu Ruzicka, Helv. 9, 499 (1926).

Digitized by Google

δ-ständigem C-Atom gebundene Cl sich viel häufiger als das am ε-C-Atom gebundene Cl dem ortho-ständigen H-Atom des Aryls nähert, im anderen — bei an sich geringerer Wahrscheinlichkeit dieser Annäherung — der Vorzug des spannungslosen Zustandes des Endproduktes. Wenn die geringe Spannung im Hydrinden gegenüber der Spannungslosigkeit des Benzosuberans bei der Ringbildung mit in Kauf genommen wird, so weist das darauf hin, daß die Wahrscheinlichkeit der Annäherung des am γ-C gebundenen Chlors eine sehr viel größere als am ε-C sein muß, womit ja im ganzen auch die Erfahrungen aus dem Gebiete monocyclischer Verbindungen übereinstimmen.

Beschreibung der Versuche.

β,γ-Diphenylbuttersäure (VI),

Zur Darstellung der bereits bekannten, aber nur auf etwas umständlichem Wege zugänglichen[1]) β,γ-Diphenylbuttersäure versuchten wir zuerst das Benzalbenzylcyanid $C_6H_5CH{=}C(C_6H_5)CN$ zu verwenden, das sich katalytisch sehr glatt zum β-Benzyl-β-phenyl-äthylamin, $C_6H_5CH_2{-}CH(C_6H_5)CH_2NH_2$, hydrieren läßt; denn die Benzoylverbindung dieses letzteren liefert früheren, allerdings nur in kleinem Maßstabe ausgeführten Versuchen zufolge[2]), mit PCl_5 Benzonitril und β,γ-Diphenylpropylchlorid $C_6H_5CH_2.CH(C_6H_5)CH_2.Cl$. Leider zeigte sich, daß dieser Weg bei Verarbeitung größerer Mengen (über 10 g Benzoylverbindung) ungeeignet ist. Das Chlorid spaltet dann in nicht unbedeutendem Betrage bei der Destillation mit PCl_5 Chlorwasserstoff ab, und wenn man das Destillat mit Wasser behandelt und das unlösliche Öl nach dem Trocknen fraktioniert, so erhält man nach dem Abtrennen des Benzonitrils eine unter 11 mm von etwa 145° bis über 160° übergehende Fraktion, die verhältnismäßig chlorarm ist und beim Abkühlen zum großen Teil erstarrt. Das feste, in kaltem Holzgeist schwer lösliche und daraus gut krystallisierende Produkt erweist sich als α-Methylstilben $C_6H_5CH{=}C(CH_3)C_6H_5$ (Schmelzp. 81°) und entsteht offenbar aus primär gebildetem $C_6H_5CH_2.C(:CH_2).C_6H_5$ durch Verschiebung der Doppelbindung.

0,1930 g Subst.: 0,6536 g CO, 0,1222 H_2O.

$C_{15}H_{14}$	Ber.	C 92,78	H 7,22
	Gef.	„ 92,36	„ 7,09.

[1]) Vgl. Beilstein, (4) IX, 683.

[2]) J. v. Braun, O. Bayer u. L. Cassel, B. 60, 2608 (1927).

Digitized by Google

Sehr glatt kann man nun zur β,γ-Diphenylbuttersäure kommen, wenn man die ebenso leicht wie ihr Nitril zugängliche α-Phenylzimtsäure $C_6H_5CH=C(C_6H_5)CO_2H$ als Ausgangsmaterial benutzt: ihr, wie es scheint in der Literatur noch nicht beschriebener Äthylester, ein dickes, unter 13 mm bei 192° siedendes Öl, das nach mehreren Tagen zu einer festen bei 33—34° schmelzenden Krystallmasse erstarrt (Ber. C 80,95, H 6,35. Gef. C 80,78, H 6,52), liefert bei der Ladenburgreduktion mit stark überschüssigem Natrium (24 At.) neben α-Phenylhydrozimtsäure an neutralen Produkten α,β-Diphenylpropan und *β–γ-Diphenylpropylalkohol*, die durch Destillation leicht getrennt werden können. Der Kohlenwasserstoff siedet unter 13 mm bei 145—148° und ist im Gegensatz zu den Angaben von Klages und Heilmann[1]), die ihn aus α-Methylstilben durch Reduktion, und von einigen russischen Forschern[2]), die ihn mit Hilfe von Benzol und Allylchlorid bzw. -bromid gewonnen haben, leicht krystallisiert zu erhalten; der Schmelzpunkt liegt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Holzgeist bei 50°.

0,1042 g Subst.: 0,3510 g CO_2, 0,0772 g H_2O.

$C_{15}H_{16}$	Ber.	C 91,84	H 8,16
	Gef.	„ 91,87	„ 8,29.

Was den Alkohol betrifft, den man mit über 60 Proc. Ausbeute fassen kann, so siedet er bei 185—188° (13 mm), ist ziemlich dickflüssig und war auch durch wochenlange Abkühlung nicht zur Krystallisation zu bringen.

0,1532 g Subst.: 0,4780 g CO_2, 0,1034 g H_2O.

$C_{15}H_{16}O$	Ber.	C 84,91	H 7,55
	Gef.	„ 85,09	„ 7,55.

Mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei 130° geht der Alkohol recht glatt in das entsprechende, bei fast derselben Temperatur (188—190°, 13 mm) siedende *β,γ-Diphenylpropylbromid*, eine dickliche, gelblich gefärbte Flüssigkeit (Ber. Br 29,35. Gef. Br 29,38) über und dessen Um-

[1]) B. **35**, 2648 (1902); **37**, 1450 (1904)
[2]) Beilstein, (4), V, 613.

Digitized by Google

setzung mit KCN in wäßrig-alkoholischer Lösung führt endlich zum Nitril der β,γ-Diphenylbuttersäure. Diese Umsetzung verläuft allerdings weniger glatt als in vielen analogen Fällen; denn es findet in reichem Maße Austritt von Bromwasserstoff unter Methylstilbenbildung statt, so daß das Reaktionsprodukt in recht weiten Grenzen (145—210°, 13 mm) siedet. Durch sorgfältige Fraktionierung kann man mit etwa 50 Proc. Ausbeute das Diphenylbuttersäurenitril als farbloses bei 204—206° (13 mm) siedendes Öl herausarbeiten.

0,1668 g Subst.: 8,9 ccm N (19°, 753 mm).

$C_{16}H_{15}N$ Ber. N 6,34 Gef. N 6,18.

Die Verseifung zur Säure selbst (mit konz. HCl bei 120°) verläuft dann ohne Komplikationen, so daß man die Verbindung, die nach dem Umlösen aus Petroläther den richtigen Schmelzp. 93—94° zeigte, auf diesem Wege im ganzen einfacher erhalten kann, als nach den bisher beschriebenen Methoden (a. a. O.), die sich auf die Desylidenessigsäure, Amarsäure und Dehydroamarsäure stützen.

Das Chlorid der β,γ-Diphenylbuttersäure, das wir durch Übergießen der Säure mit überschüssigem Thionylchlorid, Stehenlassen in der Kälte während einer Stunde und Absaugen des Thionylchlorids im Vakuum bei einer 30° nicht überschreitenden Temperatur erhielten, wurde in der vierfachen Menge CS_2 gelöst und zu mit CS_2 überschichtetem $AlCl_3$ (1 Mol) getropft, wobei schon in der Kälte HCl-Entbindung einsetzte. Nach einer Stunde wurde noch kurz erwärmt, Eiswasser zugegeben, der Schwefelkohlenstoff abgetrieben, das rückständige Öl ausgeäthert, mit Soda gewaschen, und destilliert, wobei es unter 13 mm bei 213 bis 215° einheitlich und fast farblos überging und in der Vorlage zu einer schneeweißen Krystallmasse vom recht scharfen Schmelzp. 61—63° erstarrte. Durch Umkrystallisieren aus Holzgeist erhöhte sich der Schmelzpunkt der Verbindung, deren Ausbeute über 75 Proc. betrug und deren Konstitution sich aus den nachfolgend beschriebenen Umformungen als die des *3-Phenyltetralons-1* (VII) ergab, auf 65—66°.

Digitized by Google

0,1144 g Subst.: 0,3616 g CO_2, 0,0676 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O$	Ber.	C 86,49	H 6,31
	Gef.	„ 86,23	„ 6,61.

Das *Oxim* des Ketons erhält man am besten mit freiem Hydroxylamin in Holzgeist. Es wird mit Wasser farblos und sofort rein ausgefällt. Schmelzp. 190° (Ber. N 5,91. Gef. N 6,14); das *Semicarbazon* scheidet sich aus der wäßrig-alkoholischen Lösung der Komponenten als feines Krystallpulver ab, das nach dem Umlösen aus Holzgeist bei 204° sintert und bei 208° schmilzt (Ber. N 15,05. Gef. N 15,30).

Bei der Reduktion nach Clemmensen wird das Keton in ein Öl verwandelt, das beim Fraktionieren, einen kleinen höher siedenden Rückstand hinterlassend, unter 13 mm farblos bei 180—181° übergeht und die erwartete Zusammensetzung des *Phenyltetralins* besitzt.

0,1000 g Subst.: 0,3378 g CO_2, 0,0690 g H_2O.

$C_{16}H_{16}$	Ber.	C 92,31	H 7,69
	Gef.	„ 92,13	„ 7,72.

$d_4^{18} = 1{,}0579$; $n_D^{18} = 1{,}5980$.

Mol.-Ref. Ber. $C_{16}H_{16}|''_6$ 66,69. Gef. 67,08.

Daß es sich in der Tat um 3-Phenyltetralin handelt folgt aus dem Verhalten des Kohlenwasserstoffs bei der Dehydrierung, die schon beim einmaligen Überleiten über dunkel rotglühendes Bleioxyd quantitativ durchgeführt werden kann. Das Destillat erstarrt schnell in der Vorlage, schmilzt roh bei 96—98° und erhöht den Schmelzpunkt bei einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Holzgeist auf 101—102°, die Schmelztemperatur des β-Phenylnaphtalins, mit dem sich auch keine Schmelzpunktsdepression ergab.

0,0896 g Subst.: 0,3086 g CO_2, 0,0494 g H_2O.

$C_{16}H_{12}$	Ber.	C 94,12	H 5,88
	Gef.	„ 93,93	„ 6,18.

Benzyl-γ-phenylpropyl-essigsäure (X).

Zur Benzyl-γ-phenylpropyl-essigsäure führt ein einfacher Weg über den Benzyl-γ-phenylpropyl-malonester $C_5H_5(CH_2)_3C(CH_2C_6H_5)(CO_2C_2H_5)_2$, den man aus Benzylmalon-

Digitized by Google

ester und γ-Phenylpropylbromid mit nahezu 70 Proc. Ausbeute als farbloses, unter 13 mm bei 244—247° siedendes Öl erhält.

0,1222 g Subst.: 0,3357 g CO_2, 0,0834 g H_2O.

$C_{23}H_{28}O_4$	Ber.	C 75,00	H 7,61
	Gef.	„ 74,92	„ 7,64.

Die etwa 12 Stunden in Anspruch nehmende Verseifung mit KOH führt zur erst ölig ausfallenden, allmählich krystallisierenden Malonsäure, die aus Benzol-Petroläther als feinkrystallines Pulver herauskommt und — ohne scharf zu schmelzen — sich von 96° ab unter CO_2-Abgabe zersetzt.

0,1420 g Subst.: 0,3800 g CO_2, 0,0848 g H_2O.

$C_{19}H_{20}O_4$	Ber.	C 73,08	H 6,41
	Gef.	„ 72,98	„ 6,63.

Durch vorsichtiges Erhitzen im Vakuum und nachfolgendes Überdestillieren kann aus der Dicarbonsäure die *Benzyl-phenylpropylessigsäure* mit 80 Proc. Ausbeute als zähes, farbloses, nicht krystallisierendes Öl vom Siedep. 243—245° unter 13 mm gewonnen werden.

0,1047 g Subst.: 0,3094 g CO_2, 0,0712 g H_2O.

$C_{18}H_{20}O_2$	Ber.	C 80,60	H 7,46
	Gef.	„ 80,60	„ 7,61.

Wenn man sie, wie vorhin beschrieben, mit Thionylchlorid und dann in CS_2-Lösung mit $AlCl_3$ umsetzt, so findet eine etwas gemäßigtere Reaktion statt, die zur Vollendung ein etwas längeres Erwärmen erfordert. Die gleiche Aufarbeitung wie auf S. 266 liefert mit fast 60 Proc. Ausbeute ein flüssiges, gelbliches, nicht krystallisierendes Keton vom Siedep. 227—229° (13 mm), dessen Konstitution als *2-β-Phenylpropylhydrindon-1*, durch die nachfolgend beschriebene Synthese bewiesen wird.

0,1248 g Subst.: 0,3492 CO_2, 0,0842 H_2O.

$C_{18}H_{18}O$	Ber.	C 86,40	H 7,20
	Gef.	„ 86,15	„ 7,55.

Das *Semicarbazon* scheidet sich aus der wäßrig-holzgeistigen Lösung der Komponenten nach 12stündigem Stehen erst auf Zusatz von Wasser ab und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus ver-

Digitized by Google

dünntem Alkohol bei 172° (Ber. N 13,7, Gef. N 13,9); gut krystallisiert läßt sich auch das *p-Nitrophenyl-hydrazon* durch mehrtägiges Stehen der Komponenten in Methylalkohollösung, Ausfällen mit Wasser und Umlösen des in einem orange krystallbrei erstarrenden Öls aus Alkohol erhalten. Schmelzp. 161° (Ber. N 10,91, Gef. N 10,79). Das *Oxim* hingegen ist ölig und nicht ganz ohne Zersetzung destillierbar. Reduziert man es mit Natrium und Alkohol, so erhält man glatt das *1-Amino-2-γ-phenylpropyl-hydrinden*, das nach der Reinigung über das Chlorhydrat (Schmelzp. 169°) ein farbloses schwach basisch riechendes Öl vom Siedep. $217°_{13}$ bildet und durch ein gut krystallisiertes *Pikrat* vom Schmelzp. 203° charakterisiert ist.

0,1000 g Subst.: 0,3156 CO_2, 0,0755 H_2O.

$C_{18}H_{21}N$	Ber.	C 86,06	H 8,37
	Gef.	„ 86,07	„ 8,45.

Die Clemmensen-Reduktion des Ketons führt zum *2-γ-Phenylpropyl-hydrinden*, einem farblosen Öl vom Siedep. $197°_{13}$,

0,1044 g Subst.: 0,3500 CO_2, 0,0812 H_2O.

$C_{18}H_{20}$	Ber.	C 91,53	H 8,48
	Gef.	„ 91,43	„ 8,70.

$d_4^{18} = 1,0128$, $n_D^{18} = 1,5667$ Mol.-Ref. Ber. $C_{18}H_{20}\overline{|6}$ 75,92. Ber. 76,09.

dessen Molekularrefraktion darauf hinweist, daß es tatsächlich einen 5-Ring und nicht den ein Inkrement bedingenden 7-Ring, wie er im isomeren 2-Benzylbenzosuberan vorliegen würde, enthält.

Sehr leicht, schon bei 0° in Chloroformlösung, läßt sich das Phenyl-propyl-hydrindon bromieren, wobei genau 1 Mol. Brom verbraucht und HBr entwickelt wird. Das nach dem Verjagen des Lösungsmittels zurückbleibende ölige Monobromderivat erstarrt sehr schnell beim Reiben und kommt aus Methanol wohlkrystallisiert, schwach gelb gefärbt heraus. Schmelzp. 82°. Ausbeute theoretisch.

0,1080 g Subst.: 3,3 ccm n/10-$AgNO_3$ (Baubigny).

$C_{18}H_{17}OBr$ Ber. Br 24,32 Gef. Br 24,42.

Das Brom im gebromten Keton ist zweifellos benachbart zum Carbonyl am C-Atom 2 des Hydrindenringes gebunden, denn es wird mit alkoholischem Kali spielend leicht als HBr eliminiert. Leider konnten wir das beim HBr-Entzug primär gebildete Phenylpropylindon, dessen Abbau wir ursprünglich zum Beweis der Konstitution der vorstehend beschriebenen Verbindungen zu verwenden hofften, nicht rein fassen: die alkoholische, mit festem KBr durchsetzte Lösung, die sich während der Reaktion schnell gelb, dann grün färbt, scheidet mit Wasser ein braunes, nicht krystallisierendes Öl ab, das nach dem

Digitized by Google

Aufnehmen in Äther und vorsichtigem Abäthern sich schnell verdickt und in eine zähe dunkle Masse verwandelt, so daß die von anderen Indonverbindungen her wohl bekannten Zersetzungs- bzw. Polymerisationserscheinungen auch hier offenbar in gleicher Prägnanz zutage treten.

Den Konstitutionsbeweis führten wir daher, wie schon in der Einleitung erwähnt, auf synthetischem Wege durch. Setzt man zu einem äquimolekularen Gemisch von α-Hydrindon und Zimtaldehyd ganz wenig methylalkoholisches Kali, so tritt Erwärmung, Dunkelfärbung und nach kurzer Zeit Erstarren zu einer gelben Krystallmasse ein. Das scharf abgesaugte Reaktionsprodukt (XIII) liefert nach dem Umlösen aus Methanol schöne gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 124°, die sich als *Cinnamal-hydrindon* erweisen.

0,1000 g Subst.: 0,3208 CO_2, 0,0534 H_2O.

$C_{18}H_{14}O$	Ber.	C 87,80	H 5,69
	Gef.	„ 87,76	„ 5,98.

Die Verbindung nimmt in Acetonlösung in Gegenwart von Pd-Tierkohle leicht Wasserstoff auf: nach der Absorption von 4 Atomen resultierte ein unter 15 mm bei 233 bis 235° siedendes Öl von der Zusammensetzung $C_{18}H_{18}O$, das das gleiche Semicarbazon vom Schmelzp. 172° und p-Nitrophenylhydrazon vom Schmelzp. 161° wie das Produkt des Ringschlusses der Benzyl-γ-phenylpropylessigsäure lieferte.

α-Benzylglutarsäure (XIV).

Die α-Benzylglutarsäure, welche vor längerer Zeit schon Fittig nnd Röder[1]) aus α-Benzalglutarsäure, jedoch wie aus Folgendem ersichtlich ist, in nicht ganz reiner Form gewonnen haben, zogen wir vor auf einem etwas anderen Wege, nämlich ausgehend vom Benzylmalonester und β-Jod- oder β-Chlorpropionsäureester synthetisch zu bereiten. Benzylmalonester wurde in ätherischer Lösung mit 1 Atom Na zur Natriumverbindung umgesetzt, der Äther abdestilliert, der Halogenpropionester zugesetzt und 12 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Bei der üblichen Aufarbeitung konnte der δ-Phenyl-γ,γ-dicarboxyäthyl-valeriansäure-äthylester

[1]) A. 282, 342 (1894).

Digitized by Google

$C_6H_5CH_2.C(CO_2C_2H_5)_2.CH_2.CH_2.CO_2C_2H_5$ mit 85 Proc. Ausbeute als farbloses Öl vom Siedep. 219—221°$_{13}$ und schwachem Geruch gewonnen werden.

0,1140 g Subst.: 0,2720 CO_2, 0,0790 H_2O.

$C_{19}H_{26}O_6$ Ber. C 65,14 H 7,43 Gef. C 65,07 H 7,76.

Beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischem Kali tritt sehr bald Aufsieden und Verseifung ein; das Reaktionsgemisch erstarrt zunächst zu einem Krystallbrei (vermutlich dem Estersalz $C_6H_5CH_2.C(CO_2K)_2CH_2.CH_2.CO_2C_2H_5$), der bei weiterem Erwärmen wieder in Lösung geht. Nach etwa 1 Stunde neutralisiert man mit Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, wobei bereits in geringem Maße CO_2-Abspaltung erfolgt und extrahiert den Rückstand im Soxhlet erschöpfend mit Äther, nach dessen Verdampfen in fast theoretischer Menge eine aus viel Tricarbonsäure $C_6H_5CH_2.C(CO_2H)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ und wenig Dicarbonsäure $C_6H_5CH_2(CO_2H)CH_2.CH_2.CO_2H$ bestehende unscharf schmelzende Krystallmasse (A) zurückbleibt. Um die in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Äther weniger leicht und in Benzol fast gar nicht lösliche Tricarbonsäure rein zu fassen, braucht man A bloß einige Male mit siedendem Benzol zu behandeln: die δ-Phenyl-γ,γ-dicarboxy-valeriansäure bleibt als schneeweißes Krystallpulver zurück, das bei 166° unter stürmischer CO_2-Entwicklung schmilzt.

0,1214 g Subst.: 0,2614 CO_2, 0,0574 H_2O.

$C_{13}H_{14}O_6$ Ber. C 58,65 H 5,26

Gef. „ 58,72 „ 5,29.

Um von A zur α-Benzylglutarsäure zu gelangen, erhitzt man im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bis zur Beendigung der CO_2-Entwicklung, erniedrigt dann den Druck stark und destilliert bei 0,5 mm: bei 231—236° geht, nur einen geringen Rückstand hinterlassend, die gesuchte Dicarbonsäure als farbloses zähes Öl, so wie es Fittig und Röder erhalten hatten, über; es erstarrt aber im Gegensatz zu den Angaben der genannten Autoren recht leicht, besonders schnell beim Zerreiben mit ge-

Digitized by Google

kühltem Gasolin und läßt sich in Form schöner Krystalle von hexagonalem Aussehen und dem Schmelzp. 76° erhalten.

0,1656 g Subst.: 0,3932 CO_2, 0,0936 H_2O.

$C_{12}H_{14}O_4$	Ber.	C 64,86	H 6,31
	Gef.	„ 64,76	„ 6,33.

Mit Thionylchlorid verwandelt sich die Benzylglutarsäure nicht in das Chlorid, sondern in das Anhydrid. Es hinterbleibt nach dem Absaugen des Thionylchlorids als schnell zu langen, farblosen Nadeln erstarrendes Öl, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol–Petroläther bei 81° schmelzen und mit der Säure eine starke Schmelzpunktsdepression ergeben.

0,1286 g Subst.: 0,3316 CO_2, 0,0676 H_2O.

$C_{12}H_{12}O_3$	Ber.	C 70,59	H 5,88
	Gef.	„ 70,32	„ 5,88.

Zur Umsetzung mit Aluminiumchlorid verwandten wir das Anhydrid, das in der 6fachen Menge Nitrobenzol gelöst und bei 0° mit 1 Mol $AlCl_3$ versetzt wurde. Die bei Zimmertemperatur langsam einsetzende Reaktion wurde nach 12 Stunden durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade vervollständigt, das Nitrobenzol nach Zusatz von Eiswasser abgeblasen und der zähe dunkle Rückstand mit Äther ausgezogen, wobei mehr als die Hälfte als harzige Masse zurückblieb. Der sodalösliche Teil des Ätherauszugs (etwa 30 Proc. d. Th.) ging unter 14 mm bei 238—243° als gelbes, ziemlich zähes Öl über und erstarrte nach einigem Stehen zu einer gelblich-weißen Krystallmasse, die roh bei 98—102°, nach dem Umkrystallisieren aus Benzol–Petroläther bei 103—105° schmolz.

0,1082 g Subst.: 0,2794 CO_2, 0,0595 H_2O.

$C_{12}H_{12}O_3$	Ber.	C 70,59	H 5,88
	Gef.	„ 70,43	„ 6,15.

Die Ketonnatur der Verbindung läßt sich leicht durch Oxim- und Semicarbazonbildung erkennen: das *Oxim* wird aus der alkoholisch-wäßrigen Lösung der Komponenten nach 12stündigem Stehen mit Wasser als feines Krystallpulver vom Schmelzp. 145° ausgefällt (Ber. N 6,39; Gef. N 6,49),

Digitized by Google

das viel schwerer lösliche *Semicarbazon* (Schmelzp. 244—246° nach dem Umkrystallisieren aus Methanol) scheidet sich direkt nach kurzem Stehen ab (Ber. N 16,09; Gef. N 16,18). Daß die Ketosäure den Hydrindon- und nicht den Benzosuberonring enthält, demnach als *2-α-Hydrindonyl-β-propionsäure* (XV) zu bezeichnen ist, ließ sich leicht durch den Abbau zum α-Hydrindon zeigen. Dieser erfolgt, wenn man die Säure mit der gleichen Gewichtsmenge Natronkalk mischt und im Eierkolben im Vakuum zur dunklen Rotglut erhitzt: das überdestillierende dunkle Öl wurde mit Wasserdampf übergetrieben, in Äther aufgenommen, getrocknet und destilliert, wobei es in einer fast 50 Proc. betragenden Ausbeute scharf beim Siedepunkt des α-Hydrindons (123^0_{14}) überging, sich bei der Analyse als rein erwies, allerdings infolge offenbar einer ganz geringen Beimengung nicht krystallisierte. Es lieferte aber das einheitliche Oxim des α-Hydrindons (Schmelzp. 143°, Mischprobe) und das ebenso einheitliche Semicarbazon (Schmelzp. 230°, Mischprobe), so daß an dem in der Hydrindenrichtung verlaufenden Ringschluß der α-Benzylglutarsäure nicht gezweifelt werden kann.

2-β-Diphenyl-propionsäure (XIX).[1])

Als Ausgangsmaterial für die 2-β-Diphenylpropionsäure diente uns das o-Aminobiphenyl, das wir zunächst in das entsprechende Cyanid verwandelten. Hierbei leistete uns sehr gute Dienste die Clarkesche Modifikation der Sandmeyerschen Methode[2]), nach der wir eine wie üblich hergestellte und mit fester Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzte kalte Lösung des Diazoniumsalzes nach und nach unter energischem Rühren in eine Lösung von Natrium-cuprocyanid eintrugen, die mit Benzol überschichtet und gut gekühlt war. Die das Nitril enthaltende Benzolschicht wurde erst zur Entfernung des Benzols mit gew. Wasserdampf behandelt und dann das Nitril mit überhitztem Dampf übergetrieben, wobei es in der gekühlten Vorlage der Hauptsache nach fest wurde. Nach dem Ausäthern und Trocknen ging es, abgesehen von einem kleinen Vorlauf, unter 14 mm konstant bei 163° als fast farbloses Öl über, das leicht und vollständig zu einer Krystallmasse vom Schmelzp. 36° erstarrte. Die Ausbeute betrug 50 Proc. d. Th.

[1]) Bearbeitet von Dr. R. Murjahn. [2]) Am. 46, 1001 (1927)

Digitized by Google

0,1084 g Subst.: 0,3461 CO_2, 0,0490 H_2O.

$C_{13}H_9N$	Ber.	C 87,15	H 5,02
	Gef.	„ 87,10	„ 5,05.

Während die Verseifung des Nitrils ganz außerordentlich schwer erfolgt — selbst konz. Salzsäure bei 180° führt nicht in wahrnehmbarem Umfang zur Bildung von o-Diphenylcarbonsäure —, macht sich die sterische Behinderung der Cyangruppe durch die o-ständige Phenylgruppe bei der Wasserstoffaufnahme kaum bemerkbar: in Gegenwart von Ni nimmt das Nitril unter 15 bis 20 Atm. Druck den H_2 bei 120 bis 130° mit fast derselben Leichtigkeit wie Benzonitril auf (z. B. 58 Liter in 45 Minuten). Der mit Äther verdünnte und vom Nickel abfiltrierte Autoklaveninhalt wurde mit ätherischer Salzsäure gefällt, das farblose Chlorhydrat mit Alkali zerlegt und das freigemachte basische Produkt fraktioniert, wobei es zum größten Teil, einen kleinen höher siedenden, wohl aus sekundärem und vielleicht tertiärem Amin bestehenden Rückstand hinterlassend, im Vakuum im wesentlichen um 160° farblos überging. Beim nochmaligen Rektifizieren stellte sich der Siedepunkt scharf auf 163° (12 mm) ein.

0,0869 g Subst.: 0,2723 CO_2, 0,0574 H_2O.

$C_{13}H_{13}N$	Ber.	C 85,24	H 7,10
	Gef.	„ 85,48	„ 7,39.

Das *o-Phenylbenzylamin*, dessen Ausbeute 45 Proc. beträgt, stellt ein flüssiges, im Gegensatz zur gut krystallisierenden p-Verbindung[1]), auch bei längerem Abkühlen nicht erstarrendes Öl dar und liefert eine Reihe wohlcharakterisierter Derivate: das in Wasser ziemlich leicht lösliche *Chlorhydrat* schmilzt bei 212°, das in Alkohol schwer lösliche *Pikrat* bei 188°, die in Alkohol ebenfalls schwer lösliche Acetylverbindung bei 125°, die *Benzoylverbindung* endlich, die von kaltem Alkohol auch wenig gelöst wird, bei 95°.

Mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung setzt sich die Base glatt um zum *o-Phenylbenzylalkohol*, der unter 13 mm bei 174° siedet und — wiederum im Gegensatz zur p-Phenylverbindung — auch bei starker Abkühlung nicht krystallisiert.

0,1015 g Subst.: 0,3145 CO_2, 0,0606 H_2O.

$C_{13}H_{12}O$	Ber.	C 84,74	H 6,57
	Gef.	„ 84,53	„ 6,68.

[1]) J. v. Braun und H. Engel, A. **436**, 307 (1924).

Digitized by Google

und dessen Behandlung mit konz. Chlor- bzw. Bromwasserstoffsäure (100° genügen bereits) das *o-Phenyl-benzylchlorid bzw. -bromid* liefert. Beide sind farblos und besitzen einen scharfen, die Schleimhäute stark reizenden Geruch. Die Chlorverbindung siedet unter 12 mm bei 154°.

0,1096 g Subst.: 0,3101 CO_2, 0,0519 H_2O. — 0,1202 g Subst.: 0,0856 AgCl.

$C_{13}H_{11}Cl$	Ber.	C 77,03	H 5,43	Cl 17,54
	Gef.	„ 77,19	„ 5,29	„ 17,62.

Der Siedepunkt der Bromverbindung $C_6H_5C_6H_4CH_2Br$ liegt bei 166° (12 mm).

0,4621 g Subst.: 0,3280 CO_2, 0,0579 H_2O. — 0,1031 g Subst.: 0,0788 AgBr.

$C_{13}H_{11}Br$	Ber.	C 63,17	H 4,45	Br 32,36
	Gef.	„ 62,97	„ 4,50	„ 32,53.

Beide Halogenverbindungen tauschen ihr Halogen mit größter Leichtigkeit gegen Schwefel-, Stickstoff- und kohlenwasserstoffhaltige Reste aus. Als Beispiele seien angeführt:

o-Phenylbenzylmercaptan $C_6H_5C_6H_4CH_2SH$. Durch Schütteln des Bromids mit dithiocarbaminsaurem Ammonium und Alkohol und Fällen mit Wasser erhält man das Dithiourethan $C_6H_5C_6H_4CH_2.S.CS.NH_2$, als feste Masse, die nach dem Umlösen aus Äther–Petroläther farblose, bei 106° schmelzende Krystalle bildet (Ber. N 5,40; Gef. 5,67) und durch Erwärmen mit verdünntem KOH und Ansäuern der fast klaren Lösung die Sulfhydrylverbindung als gelbes, bei 160° (12 mm) siedendes Öl von lauchartigem Geruch liefert.

0,1252 g Subst.: 0,3562 CO_2, 0,0706 H_2O.

$C_{13}H_{12}S$	Ber.	C 78,00	H 6,00
	Gef.	„ 77,62	„ 6,31.

2, 2'-Dibiphenyläthan $C_6H_5C_6H_4CH_2.CH_2.C_6H_4C_6H_5$ bildet sich leicht aus dem Bromid mit Natrium in Gegenwart von Äther neben 2-Methyldiphenyl und stellt ein zähes, nicht krystallisierendes Öl vom Siedepunkt $260°_{12}$ dar.

0,1235 g Subst.: 0,4222 CO_2, 0,0718 H_2O.

$C_{20}H_{22}$	Ber.	C 93,41	H 6,58
	Gef.	„ 93,26	„ 6,50.

o-Phenylbenzylcyanid entsteht schon bei kurzer Einwirkung von alkoholisch-wäßrigem Cyankalium auf das Bromid, ist flüssig und siedet unter 12 mm bei 182°.

0,1089 g Subst.: 0,3484 CO_2, 0,0579 H_2O.

$C_{14}H_{11}N$	Ber.	C 87,04	H 5,83
	Gef.	„ 87,28	„ 5,95.

Es wird im Gegensatz zum niederen Homologen (vgl. oben) glatt — z. B. mit konz. HCl bei 120° — verseift. Die entstehende *o-Bi-*

Digitized by Google

phenylessigsäure ist fest und außer in Petroläther in organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther–Petroläther stellt sie schöne Nadeln vom Schmelzp. 114° dar.

0,1024 g Subst.: 0,2974 CO_2, 0,0528 H_2O.

$C_{14}H_{12}O_2$	Ber.	C 79,24	H 5,66
	Gef.	„ 79,23	„ 5,77.

Setzt man o-Phenylbenzylbromid mit Natriummalonester um, so erhält man bei der üblichen Aufarbeitung den *o-Phenylbenzylmalonester* als unzersetzt bei 245—250° (12 mm) siedendes schwach gefärbtes Öl (Ausbeute fast 80 Proc.), dessen Verseifung mit wäßrig-alkoholischem Alkali mehrere Stunden erfordert. Die zähe, aus der alkalischen Lösung freigemachte Malonsäure verlor schon beim Erhitzen mit Wasser Kohlensäure und durch Krystallisation aus Wasser konnten wir direkt zur 2,β-Diphenylpropionsäure (o-Phenylhydrozimtsäure) (XIX) gelangen. Diese löst sich außer in Petroläther leicht in organischen Lösungsmitteln und wird auch von heißem, nicht aber von kaltem Wasser aufgenommen. Sie ist rein weiß und schmilzt bei 125°.

0,0848 g Subst.: 0,2478 CO_2, 0,0453 H_2O.

$C_{15}H_{14}O_2$	Ber.	C 79,64	H 6,19
	Gef.	„ 79,72	„ 5,97.

Das durch einstündiges Erwärmen mit überschüssigem Thionylchlorid dargestellte und im Vakuum vom überschüssigen $SOCl_2$ befreite Chlorid der Säure wurde in Ligroin mit $AlCl_3$ (1 Mol) durch 4 stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade umgesetzt, das Lösungsmittel mit Wasserdampf entfernt und der dunkle, etwas zähe Rückstand in Äther aufgenommen, mit Soda gut gewaschen und im Vakuum destilliert. Unter 11 mm ging, einen kleinen harzigen Rückstand hinterlassend, das durch intramolekularen Ringschluß gebildete Keton bei 200—205° als dickes, nicht erstarrendes Öl von gelblicher Farbe über.

0,1142 g Subst.: 0,3628 CO_2, 0,0605 H_2O.

$C_{15}H_{12}O$	Ber.	C 86,54	H 5,77
	Gef.	„ 86,67	„ 5,92.

Die Einheitlichkeit des Ketons folgt aus dem Verhalten gegen Semicarbazid, mit dem es sich in wäßrig-

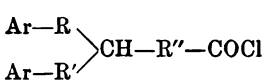
Digitized by Google

alkoholischer Lösung zu einem mit Wasser fällbaren, in Alkohol leicht löslichen *Semicarbazon* vom scharfen Schmelzpunkt 192° umsetzt. Was seine Konstitution betrifft, so weist die Oxydation darauf hin, daß es als *4-Phenylhydrindon* (XX) aufgefaßt werden muß: denn als es mit 30-proc. HNO_3 im Rohr bei 200° oxydiert und der Rohrinhalt eingedampft wurde, resultierte eine Säure, die zwar noch N-haltig und wenig krystallisationsfreudig war, — vermutlich also noch Nitroderivate enthielt, — aus der wir aber einerseits keine Spur der leicht zu isolierenden Diphensäure fassen konnten, und welche andererseits mit der bei einer aromatischen o-Dicarbonsäure zu erwartenden Leichtigkeit mit Chlorzink und Resorcin sehr intensiv die Fluoresceinreaktion ergab.

Substituierbarkeit aromatisch gebundener Wasserstoffatome;

von *Julius v. Braun, Gottfried Manz* und *Ernst Reinsch.*

Die Untersuchung der Richtung, in der ein Säurechlorid



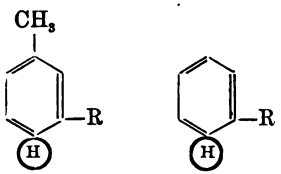
sich unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid intramolekular verändert, gibt, wie in der vorangehenden Mitteilung gezeigt worden ist, wenn R und R′ Ketten von verschiedener Länge bedeuten, die Möglichkeit, experimentell zu entscheiden, ob ein Ring von kleinerer oder größerer Spannweite sich leichter an den Benzolkern angliedern läßt. Die Richtung, in der der Ringschluß stattfindet, kann natürlich auch in den Fällen untersucht werden, wo R und R′ untereinander gleich, die beiden Arylreste Ar dagegen verschieden sind. Hier muß der experimentelle Befund eine Antwort auf die Frage geben, in welchem von zwei ungleichen aromatischen Resten ein zu

Digitized by Google

$$-R-\underset{|}{CH}-R''.COCl$$

ortho-ständiges H-Atom für die Friedel-Craftssche Reaktion zugänglicher, also beweglicher ist: die Untersuchung muß also zu einem direkten Vergleich der Reaktionsfähigkeit von aromatisch gebundenen Wasserstoffatomen unter dem Einfluß von sonst noch in den Arylresten vorhandenen Substituenten führen, oder aber, da das Primäre bei aromatischen Substitutionsreaktionen, wie wir heute ziemlich sicher annehmen können[1]) die Addition an eine Doppelbindung ist, es muß sich aus einem solchen Befund in letzter Linie ein Vergleich der Leichtigkeit ergeben, mit welcher aneinander entsprechenden Stellen in zwei aromatischen Kernen Additionen an Lückenbindungen erfolgen. — Wir haben, um diesen Grundgedanken, der sich experimentell nach sehr zahlreichen Richtungen verfolgen läßt, zunächst an verhältnismäßig einfachen Beispielen zu prüfen, in erster Linie den Einfluß der Methylgruppe einer Untersuchung unterworfen.

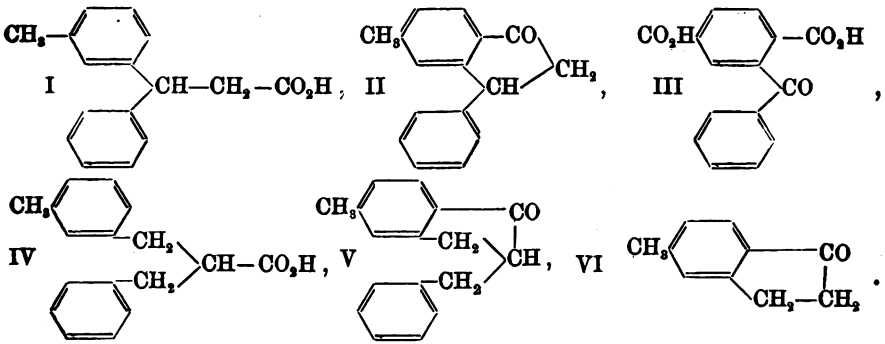
Aus mehr qualitativen Beobachtungen weiß man, daß das zu CH_3 para-ständige H-Atom in Toluol leichter substituierbar als ein Benzolwasserstoffatom ist. Da man annehmen kann, daß dasselbe Verhältnis sehr annähernd auch in einem Stoffpaar



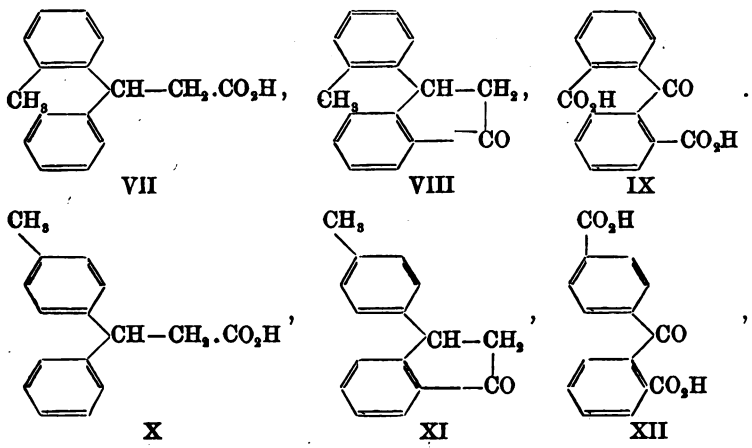
erhalten bleiben wird, so kann man folgern, daß in einer Säure I und einer ihr entsprechenden IV die intramolekulare Friedel-Craftssche Reaktion, deren Verlauf *nur* durch die Beweglichkeit der zwei in Frage kommenden Wasserstoffatome vorgezeichnet sein wird, sich ganz vorwiegend oder ausschließlich in der Richtung auf II bzw. V bewegen wird.

[1]) Bezüglich der Friedel-Craftsschen Reaktion vgl. Wieland u. Bettag, B. 55, 2246 (1922).

Digitized by Google



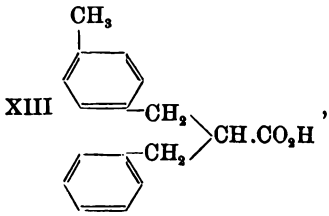
Mit dieser Erwartung stimmte der von uns beobachtete Reaktionsverlauf, den wir in besonders sorgfältiger Weise untersuchten, so ausgezeichnet überein, daß wir uns entschlossen, diesen zwei ersten Beispielen gleich einige weitere anzuschließen, in denen im methylierten Benzolkern die Methylgruppe dem in Frage kommenden H-Atom gegenüber nicht die para-, sondern eine meta-Stellung einnahm. Auch hier ergab sich ein fast eindeutiger Reaktionsverlauf. Die Säure VII führte ausschließlich zum Ringketon VIII:

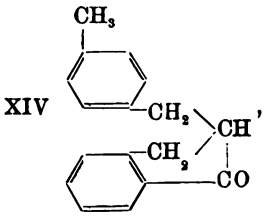


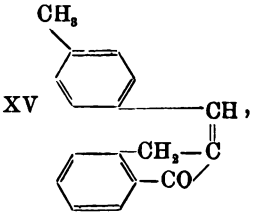
und fast ähnlich eindeutig war das Ergebnis, als wir in VII einmal — um die konstitutionellen Verhältnisse zu variieren — die Verzweigungsstelle im Molekül entsprechend

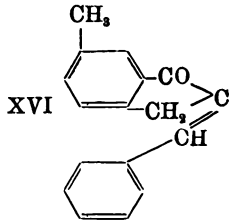
Digitized by Google

dem Übergang von I zu IV nach dem Carboxyl hin verschoben (XIII)

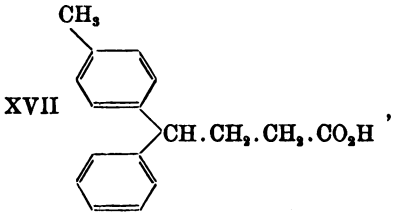


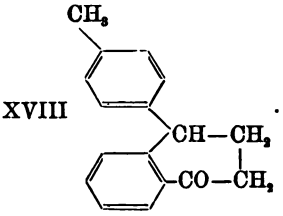






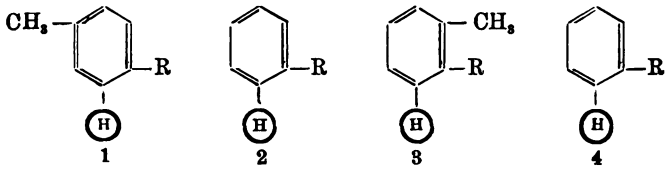
und als wir andererseits, um die Verhältnisse auch einmal an einem homologen Ringsystem zu untersuchen, die aliphatische Kette in X um ein Glied CH_2 verlängerten: (XVII).





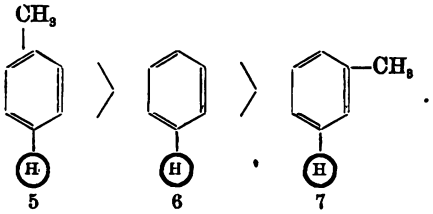
Die Säure XVII lieferte an nachweisbaren Ringschlußprodukten nur das Keton XVIII, die Säure XIII ein Produkt, das möglicherweise eine ganz kleine Beimengung des nach dem Tolylring hin gebildeten Ketons enthielt, im wesentlichen aber aus XIV bestand.

Aus den vier letztgenannten Versuchsreihen folgt also, daß in einem Stoffpaar 1, 2 und einem analogen 3, 4,



Digitized by Google

die durch Einkreisung hervorgehobenen Wasserstoffatome bei Abwesenheit des *meta*-ständigen Methyls umsetzungsfähiger sind und da man den Einfluß von R wohl überall annähernd gleich setzen kann, so folgt weiter, daß das H in 6 beweglicher als in 7 sein muß. Kombiniert man dieses Resultat mit dem, was für 6 und 5 bekannt ist, so kommt man zu folgender Reihenfolge, die die abnehmende Umsetzungsfähigkeit (Substituierbarkeit) aromatisch gebundener Wasserstoffatome ausdrückt:



Neu erscheint darin die Anordnung der zwei rechts stehenden Glieder: daß ein im Toluol zum Methyl meta-ständiges H-Atom reaktionsträger als das im selben Molekül zu CH_3 para-ständige ist, weiß man zwar schon lange; wie sich aber seine Reaktionsfähigkeit zu der des Wasserstoffs im Benzol verhält, war bisher unbekannt, und die Beantwortung der Frage ist wohl auch experimentell nie in Angriff genommen worden.

Ein kürzlich[1]) von F. Mayer und G. Stamm gezogener Schluß, daß in der *p-Tolylbuttersäure* (p) $CH_3C_6H_4.(CH_2)_3CO_2H$ die CH_3-Gruppe das dazu m-ständige H-Atom zum Ringschluß geeigneter im Vergleich zum analogen H-Atom der *Phenylbuttersäure* $C_6H_5.(CH_2)_3CO_2H$ macht, ist nicht richtig, weil bei geeigneter Arbeitsweise die Phenylverbindung in genau so guter Ausbeute wie die p-Tolylverbindung sich cyclisieren läßt[2]), ganz abgesehen davon, daß die Untersuchung zweier in *getrennten* Molekülen sich abspielender Reaktionen eine für einen Vergleich ganz unsichere Unterlage abgibt.

Wie nun die von uns gewählten strukturellen Verhältnisse uns gestattet haben, auf einer viel festeren Unterlage den Einfluß einer im Benzolkern gebundenen Methyl-

[1]) B. 56, 1424 (1923).

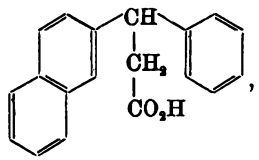
[2]) Vgl. die vorhergehende Abhandlung.

Digitized by Google

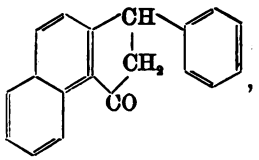
gruppe auf die Beweglichkeit aromatisch gebundenen Wasserstoffs zu verfolgen, so wird es zweifellos möglich sein, den gleichen Grundgedanken benutzend, noch in zahllosen anderen Fällen ähnlichen Zielen nachzugehen: denn eine kurze Überlegung zeigt, daß es in entsprechender Weise gelingen muß, um nur auf einige Beispiele hinzuweisen, den Einfluß kürzerer und längerer Alkylketten in korrespondierenden Stellungen miteinander zu vergleichen, die Wirkung der vier verschiedenen Halogene gegeneinander abzuwägen, die Wasserstoffatome polycyclischer aromatischer Verbindungen untereinander und mit denen des Benzols einem Vergleich zu unterziehen.

Das letztere Gebiet war es nun, in das wir, anschließend an die methylhaltigen Benzolderivate, noch einen Vorstoß machten, und zwar wählten wir, um genau so wie bei der ersten Versuchsreihe von S. 278, im Bereich von Verbindungen zu bleiben, bei denen das Terrain schon ein wenig vorgearbeitet war, das Naphtalin.[1])

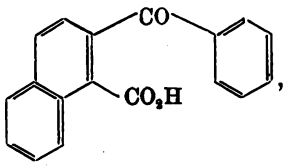
Es ist bekannt, daß die α-Substitution beim Naphtalin sich besonders leicht abspielt, ja man hat den Eindruck, daß sie im ganzen leichter eintritt als beim Benzol. Wenn das der Fall ist, dann müssen höchstwahrscheinlich Chloride von Säuren wie XIX und XXIII einen vorwiegend zu XX und XXIV führenden Ringschluß erleiden.

XIX 

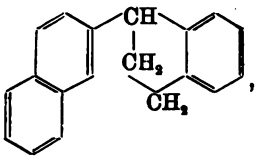
,

XX 

,

XXI 

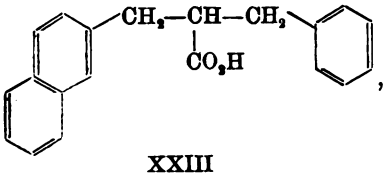
,

XXII 

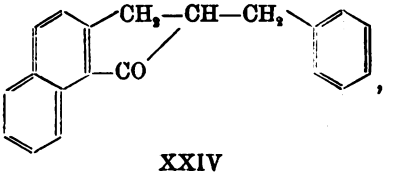
,

[1]) Die Versuche in der Naphtalinreihe sind zum großen Teil von Herrn Dr. L. Cassel ausgeführt worden.

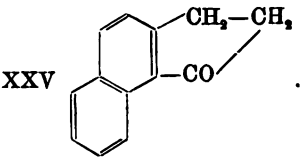
Digitized by Google



XXIII

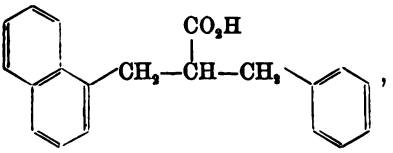


XXIV

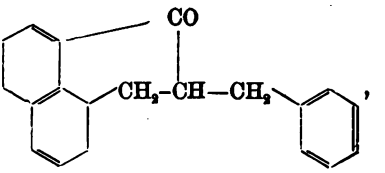


XXV

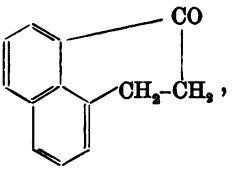
Das ist in der Tat der Fall, und zwar so weitgehend, daß wir weder im einen noch im anderen Beispiel Produkte des nach dem Benzolring hinführenden Ringschlusses in nachweisbarer Menge haben auffinden können. Ja, diese Bevorzugung eines α-Naphtalinwasserstoffatoms vor einem Benzolwasserstoffatom äußert sich sogar bei einer Säure vom Typus XXVI. Sie liefert ein Produkt, das zwar nicht ganz einheitlich ist, aber zu mehr als zur Hälfte aus dem Ringketon XXVII besteht:



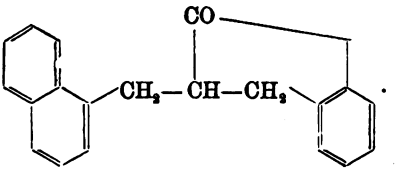
XXVI



XXVII



XXVIII

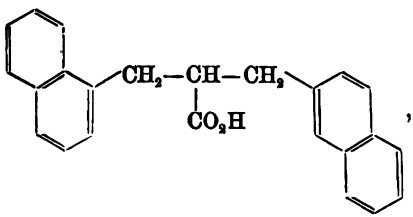


XXIX

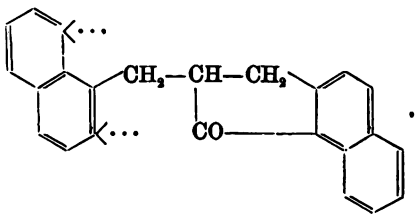
Das isomere, synthetisch leicht zugängliche α-Naphtomethylhydrindon XXIX konnten wir in der Reaktionsmasse nicht identifizieren, es ist daher wahrscheinlich, daß der nicht zu XXVII sich cyclisierende Teil der Säure XXVI einen Ringschluß nach der β-Stellung des Naphtalinrestes hin erleidet, so daß bei der Friedel-Craftsschen Um-

Digitized by Google

setzung auch der β-Naphtalinwasserstoff sich reaktionsfähiger als der Benzolwasserstoff erweist: damit würde die alte Erfahrung sehr gut harmonieren, daß die Behandlung des Naphtalins mit Chloriden organischer Säuren neben α-Naphtylketonen in einer beträchtlichen Menge auch β-Naphtylketone zu liefern vermag. Um diese Verhältnisse etwas weiter zu klären, haben wir noch die Säure XXX einer Untersuchung unterworfen, konnten aber eine endgültige Entscheidung auch hier nicht herbeiführen.



XXX



XXXI

Wohl läßt sich aus der Reaktionsmasse fast die Hälfte in einheitlicher Form als das der Formel XXXI entsprechende *Naphtindanon* isolieren, ob aber in dem Rest das Produkt des Ringschlusses nach der *peri-* oder nach der β-Stellung (wie es die Pfeile andeuten) vorliegt, war der experimentellen Schwierigkeiten wegen nicht zu ermitteln. So ergibt sich denn, bis die Versuche an einem geeigneteren Material eine definitive Entscheidung erbracht haben werden, als *sicheres Resultat*, daß bei der Friedel-Craftsschen Reaktion die α-Wasserstoffatome des Naphtalins reaktionsfreudiger als die Benzolwasserstoffatome sind, und das *wahrscheinliche Ergebnis*, daß seine β-Wasserstoffatome sich ähnlich verhalten.

Beschreibung der Versuche.

Die 10 Säuren, deren Chloride wir auf den Ringschluß hin geprüft haben, wurden teils aus gemischten Ketonen durch Umsetzung mit Zink und Bromessigester und Reduktion der dabei entstehenden α,β-ungesättigten Ester bzw. Säuren, teils nach der Malonestermethode dargestellt.

Digitized by Google

Beide Verfahren boten gegenüber schon bekannten Synthesen so wenig Abweichendes, daß wir uns im folgenden mit der Aufzählung der einzelnen Stoffe und dem Hinweis auf die Ausgangsmaterialien begnügen können. Wenig Neues bot auch die Umsetzung der Säurechloride mit Aluminiumchlorid, die wir meist in CS_2-, in wenigen Fällen in Nitrobenzollösung ausführten. Unsere Hauptaufmerksamkeit galt der Feststellung der Einheitlichkeit der Ringketone — diesem Zweck diente ein sorgfältiges Umkrystallisieren und die Prüfung der einzelnen Fraktionen mit den üblichen Ketonreagenzien — und der Ermittlung ihrer Konstitution: in einem Teil der von uns untersuchten Fälle konnte sie genügend eindeutig durch oxydativen Abbau, wie dies in der Einleitung durch Formeln bereits angedeutet ist, festgestellt werden, in einigen anderen Fällen kamen wir zum Ziel nur durch Hinzunahme synthetischer Versuche, indem wir passend ausgesuchte α-Indanone mit den gerade in Betracht kommenden Aldehyden der Benzol- und Naphtalinreihe kondensierten und die entstehenden α,β-ungesättigten Ketone zu gesättigten reduzierten. Auch diese Reaktionen boten experimentell wenig Neues und werden von uns daher im Folgenden nur in aller Kürze geschildert.

1. β-m-Tolylhydrozimtsäure (I).

Phenyl-m-tolylketon, dessen Siedepunkt wir unter 16 mm zu 183 bis 185° fanden, liefert mit Zink und Bromessigester einen ungesättigten Ester, der zwar einheitlich (bei 208—210°, unter 16 mm) siedet, aber noch eine nicht unbeträchtliche Menge Ausgangsketon enthält, das sich durch fraktionierte Destillation nicht entfernen läßt. Das Gemisch wurde daher direkt zur Säure verseift: sie fällt ölig aus, bleibt auch nach dem Überdestillieren (Siedep. $229-232_{17}$°) zunächst ölig und erstarrt erst langsam, aber vollständig zu einer farblosen Krystallmasse vom Schmelzp. 114°.

0,1826 g Subst.: 0,5377 g CO_2, 0,0989 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_2$	Ber. C 80,64	H 5,92
	Gef. „ 80,34	„ 6,06.

Auch die hydrierte Säure 1 scheidet sich zunächst ölig aus, erstarrt aber nach einmaligem Überdestillieren (Siedep. $206-210_{13}$°) viel schneller, und zwar zu schönen tafelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 109° (Mischprobe mit der ungesättigten Säure 84—87°).

Digitized by Google

0,0982 g Subst.: 0,2884 g CO_2, 0,0583 g H_2O.

$C_{16}H_{16}O_2$	Ber.	C 79,97	H 6,75
	Gef.	„ 80,12	„ 6,64.

Aus dem Chlorid der m-Tolylhydrozimtsäure (Siedepunkt 200_{16}^{0}) entsteht mit $AlCl_3$ in CS_2 das Keton II mit über 60 Proc. Ausbeute als viscoses Öl vom Siedep. 210 bis 215° unter 16 mm,

0,1358 g Subst.: 0,4300 g CO_2, 0,0777 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O$	Ber.	C 86,45	H 6,35
	Gef.	„ 86,41	„ 6,40.

das auch nach mehrtägigem Stehen nicht erstarrt, aber über das Oxim hinweg zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Die Oximierung (und ebenso die nicht näher von uns verfolgte Semicarbazonbildung) verlaufen ziemlich langsam: bei eintägigem Stehen mit freiem Hydroxylamin in konz. Methanollösung scheiden sich 70 Proc. des Ketons als festes bei 158° schmelzendes *Oxim* ab, dessen Schmelzpunkt durch einmaliges Umkrystallisieren aus Methanol sich auf 163° erhöhte, um von da ab konstant zu bleiben.

0,1025 g Subst.: 5 ccm N (18°, 755 mm).

$C_{16}H_{14}ON$	Ber.	N 5,91	Gef. N 5,70.

Im Filtrat waren noch kleine Mengen des gleichen Oxims und daneben unverändertes Keton enthalten, das bei erneuter Behandlung mit Hydroxylamin zum größten Teil in dasselbe Oxim verwandelt werden konnte.

Auch die Regenerierung des Ketons aus dem Oxim verläuft auffallend träge und verlangt zur restlosen Durchführung 20stündiges Kochen mit 20-proc. H_2SO_4. Das so in Freiheit gesetzte Keton zeigt den früheren unveränderten Siedepunkt, erstarrt aber schneller, denn es verwandelt sich nach 2 Tagen restlos in eine farblose, scharf bei 61° schmelzende Krystallmasse, deren Schmelzpunkt sich nicht änderte, als wir es in einzelnen Fraktionen aus Petroläther auskrystallisieren ließen.

Der oxydative Abbau mit HNO_3 im Rohr bot Schwierigkeiten, denn es gelang uns — im Gegensatz zu anderen

Digitized by Google

nachfolgend beschriebenen Ketonen — nicht, eine Nitrierung ganz zu vermeiden und ein ganz N-freies Oxydationsprodukt zu fassen. Wir führten daher die Oxydation in schwach-sodaalkalischer Lösung mit $KMnO_4$ (entsprechend 12 At. O) aus — dazu war mehrtägiges Erwärmen auf dem Wasserbad nötig —, filtrierten vom Braunstein ab, engten die Lösung stark ein, säuerten mit HCl an und erhielten eine farblose Fällung, die roh bei 270°, nach dem Auswaschen mit warmem Wasser bei 285°, dem Schmelzpunkt der *2,5-Benzophenondicarbonsäure* (III), sich verflüssigte.

2,540 mg Subst.: 6,177 mg CO_2, 0,935 mg H_2O.

$C_{15}H_{10}O_5$	Ber.	C 66,64	H 3,76
	Gef.	„ 66,33	„ 4,12.

2. Benzyl-meta-xylyl-essigsäure (IV).

Der Benzyl-m-xylyl-malonester, den wir aus m-Xylylmalonester und Benzylchlorid mit 70 Proc. Ausbeute als farbloses Öl vom Siedepunkt 231—233° fassen konnten,

$C_{22}H_{26}O_4$	Ber.	C 74,58	H 7,35
	Gef.	„ 74,54	„ 7,08.

liefert beim Verseifen die disubstituierte Malonsäure in fester Form. Sie krystallisiert aus Benzol-Gasolin in weißen Nadeln, die bei 168° unter CO_2-Abgabe schmelzen,

0,0910 g Subst.: 0,2408 g CO_2, 0,0510 g H_2O.

$C_{18}H_{18}O_4$	Ber.	C 72,48	H 6,04
	Gef.	„ 72,17	„ 6,27.

und dabei in die scharf bei 67—68° schmelzende, in der Überschrift genannte Monocarbonsäure übergehen.

0,0791 g Subst.: 0,2324 g CO_2, 0,0512 g H_2O.

$C_{17}H_{18}O_2$	Ber.	C 80,32	H 7,09
	Gef.	„ 80,13	„ 7,24.

Der Ringschluß des Säurechlorids zum Keton in CS_2-Lösung (12stündiges Stehen bei Raum-, dann $^1/_2$stündiges bei Wasserbadtemperatur) verläuft mit 75 Proc. Ausbeute. Das Produkt destilliert unter 17 mm bei 223—224° und erstarrt allmählich: nach mehreren Tagen beträgt die Menge des festen Anteils (A) etwa 60 Proc., die des flüssigen (B) etwa 40 Proc. Beide besitzen die gleiche Zusammensetzung:

Digitized by Google

A) 2,785 mg Subst.: 8,815 mg CO_2, 1,755 mg H_2O.
B) 0,1184 g „ 0,3762 g CO_2, 0,0706 g H_2O.

$C_{17}H_{16}O$	Ber.	C 86,44	H 6,78
	Gef. A)	„ 86,32	„ 7,05
	„ B)	„ 86,66	„ 6,67.

A, dessen Schmelzpunkt zunächst bei 77° liegt und durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methanol auf 87 bis 89° steigt, liefert mit Hydroxylamin ein gut aus Holzgeist krystallisierendes *Oxim* vom scharfen Schmelzp. 103° und ein ebenso gut krystallisierendes *Semicarbazon* vom Schmelzp. 196°. Um es auf synthetischem Wege als Keton der Formel IV zu charakterisieren, gingen wir aus von der m-Methylhydrozimtsäure, die wir nicht, wie es vor Jahren v. Miller und Rohde[1]) getan haben, mit konz. H_2SO_4, sondern als Chlorid mit $AlCl_3$ in VI umwandelten; dabei erhielten wir ein Produkt, das nach gutem Abpressen und Umkrystallisieren aus Petroläther fast den gleichen scharfen Schmelzp. 59—60°, wie ihn v. Miller und Rhode angeben, besaß, mit Hydroxylamin ein völlig einheitliches Oxim vom Schmelzp. 127° lieferte und daß wir im Gegensatz zu v. Millers Mitarbeiter Young[2]), der es als Gemisch zweier Isomerer auffassen zu müssen glaubte, da er bei der Oxydation eine zu tief schmelzende m-Methylphtalsäure erhielt, als einheitliches Produkt der Formel VI betrachten: denn bei der Behandlung mit HNO_3 im Rohr bei 160° und Eindampfen erhielten wir reine Trimellitsäure, die wir überdies noch durch Sublimieren im Vakuum in ihr charakteristisches Anhydrid (Schmelzp. 163—165°) überführten. — Die Benzalverbindung von VI bildet sich in Gegenwart von wenig Alkali sehr leicht, ist in Methanol schwer löslich, schmilzt nach dem Umkrystallisieren daraus bei 134° (Ber. C 87,18, H 5,98. Gef. C 87,48, H 6,06) und liefert dann in der Tat, wenn sie in CH_3OH-Lösung mit H_2 + Pd bis zur Aufnahme von 2 Atomen behandelt wird, ein alsbald krystallisierendes Öl, das zuerst bei 75°, nach dem Umlösen aus Holzgeist bei 88° schmilzt und sich mit A,

[1]) B. 23, 1899 (1890). [2]) B. 25, 2108 (1892).

Digitized by Google

auch in bezug auf das Oxim und Semicarbazon, völlig identisch erweist.

Was B betrifft, so scheint in ihm im wesentlichen A vorzuliegen, dem noch eine Beimengung anhaftet: denn es war uns nicht möglich, scharf wie bei A schmelzende Derivate zu fassen. Daß diese Beimengung nur ganz gering sein kann, folgt aus der Oxydation, die sich hier gut mit HNO_3 bei 160° durchführen ließ. Der eingedampfte krystalline Rohrinhalt wurde im Vakuum fraktioniert sublimiert, wobei 1. ein unter 12 mm bis 130° und 2. ein bis 200° sublimierenden Teil gewonnen wurde; 1. erwies sich im wesentlichen als Benzoesäure, 2. wurde mit Ammoniak eingedampft, in wenig Wasser gelöst und mit Bariumchlorid versetzt, wobei sich nach längerem Stehen trimellitsaures Barium in büschelförmig vereinigten kleinen Nadeln ausschied; die aus ihm mit H_2SO_4 gewonnene Säure erwies sich als ganz reine *Trimellitsäure* (Schmelzp. 215°; Ber. C 51,43, H 2,86. Gef. C 51,18, H 3,12). Aus dem Filtrat des Ba-Salzes konnte lediglich nur eine weitere kleine Menge Trimellitsäure gewonnen werden.

Man kann demnach zusammenfassend sagen, daß der Teil von IV, der nicht nach V hin zum Ring geschlossen wird, nur ganz geringfügig sein kann.

3. β-o-Tolylhydrozimtsäure (VII).

Phenyl-o-tolylketon, Zink und Bromessigester liefern einen ungesättigten Ester — Siedep. 160—180° unter 14 mm —, in welchem noch mehr Ausgangsmaterial als im meta-Produkt enthalten ist (bis zu 35 Proc.). Die β,o-Tolylzimtsäure fällt im Gegensatz zur meta-Säure sofort fest aus, schmilzt bei 114° und siedet unter 14 mm bei 218—220°.

0,0950 g Subst.: 0,2802 g CO_2, 0,0509 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_2$	Ber.	C 80,64	H 5,93
	Gef.	„ 80,44	„ 5,99.

Gut krystallisiert (Schmelzp. 129°) ist auch die Hydrosäure VII,

0,1015 g Subst.: 0,2950 g CO_2, 0,0617 g H_2O.

$C_{16}H_{16}O_2$	Ber.	C 80,10	H 6,80
	Gef.	„ 79,97	„ 6,75.

deren Chlorid (Siedep. 189_{16}°) mit $AlCl_3$ unter den im vorhergehenden Abschnitt geschilderten Bedingungen sich mit 80 Proc. Ausbeute in ein Ringketon verwandelt. Dieses siedet unter 14 mm bei 195—196° als dickes Öl und er-

Digitized by Google

starrt in der Vorlage schnell zu einer Krystallmasse vom Schmelzp. 77—78°.

0,2057 g Subst.: 0,6520 g CO_2, 0,1126 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O$	Ber.	C 86,45	H 6,35
	Gef.	„ 86,47	„ 6,13.

Es läßt sich durch Umkrystallisieren aus Methanol, worin es nicht ganz leicht löslich ist, zerlegen: 1. in einen $^9/_{10}$ betragenden Teil vom Schmelzp. 87°, der sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr ändert und 2. einen kleinen Rest, der schon um 80° schmilzt. Beide Teile geben 1. das gleiche in glänzenden Blättchen krystallisierende *Oxim* vom Schmelzp. 166° (Ber. N 5,91. Gef. N 5,71), 2. das gleiche *Semicarbazon* vom Schmelzp. 267° (Ber. N 15,05. Gef. N 14,90) und 3. bei der Oxydation mit HNO_3 bei 190° die gleiche *2,2'-Benzophenondicarbonsäure* (IX), die sich im Rohr fest abscheidet. Sie schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Holzgeist unter Abgabe von Wasser und Bildung des Anhydrids bei 148—150°, wird dann fest, und das gebildete Anhydrid zeigt den Schmelzpunkt 212°.

0,0886 g Subst.: 0,2164 g CO_2, 0,0298 g H_2O.

$C_{15}H_{10}O_5$	Ber.	C 66,67	H 3,73
	Gef.	„ 66,61	„ 3,77.

Der Schmelzpunkt der isomeren 2,6-Benzophenondicarbonsäure liegt bei 260°, so daß VII zweifellos so gut wie restlos zum Hydrindon VIII cyclisiert wird. — Die große Krystallisationsfreudigkeit der Verbindungen dieser Reihe überträgt sich, nebenbei bemerkt, auch auf das dem Keton VIII entsprechende, nach Clemmensen zugängliche *Hydrinden*: es siedet unter 14 mm bei 160—162° als farbloses Öl von schwachem, aber recht angenehmen Geruch und erstarrt sehr bald zu einem Haufwerk langer Nadeln vom Schmelzp. 57°.

0,1008 g Subst.: 0,3400 g CO_2, 0,0755 g H_2O.

$C_{16}H_{16}$	Ber.	C 92,25	H 7,75
	Gef.	„ 92,02	„ 8,05.

Digitized by Google

4. β-p-Tolylhydrozimtsäure (X).

Der Ester der β-p-Tolylzimtsäure bildet sich aus Phenyl-p-tolylketon im Gegensatz zur o- und m-Verbindung viel vollständiger und kann frei vom Ausgangsketon gefaßt werden. Siedep. 205—210° unter 14 mm.

0,2569 g Subst.: 0,7632 CO_2, 0,1539 H_2O.

$C_{16}H_{18}O_2$	Ber.	C 81,18	H 6,82
	Gef.	„ 81,04	„ 6,70.

Die zugehörige Säure ist fest, schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 140°,

0,1675 g Subst.: 0,4923 CO_2, 0,0902 H_2O.

$C_{16}H_{14}O_2$	Ber.	C 80,64	H 5,92
	Gef.	„ 80,20	„ 6,02.

und liefert mit Natriumamalgam die bei der gleichen Temperatur schmelzende Hydrozimtsäure (X), die sich aber gemischt mit ihr schon bei 108—112° verflüssigt. Der Siedep. von X liegt bei 230—232° (14 mm).

0,1350 g Subst.: 0,3944 CO_2, 0,0833 H_2O.

$C_{16}H_{16}O_2$	Ber.	C 79,96	H 6,71
	Gef.	„ 79,70	„ 6,91.

Die Umsetzung des Chlorids (Siedep. 194^0_{14}) mit $AlCl_3$ in CS_2 verläuft recht energisch und führt mit 70 Proc. Ausbeute zu einem Keton, das bei 202—204° (14 mm) als schwach gelb gefärbtes Öl destilliert, nach kurzer Zeit erstarrt und dann bei 78—80° schmilzt.

0,1095 g Subst.: 0,3468 CO_2, 0,0588 H_2O.

$C_{16}H_{14}O$	Ber.	C 86,45	H 6,37
	Gef.	„ 86,39	„ 6,03.

Um es auf seine Einheitlichkeit zu prüfen, setzten wir es in wäßrig-methylalkoholischer Lösung mit Hydroxylamin um, saugten nach 24 Stunden das feste, fast quantitativ abgeschiedene *Oxim* vom Schmelzp. 187—190° ab und krystallisierten mehrmals aus verdünntem Holzgeist um. Dabei konnten wir mit 70 Proc. Ausbeute einen bei 200° schmelzenden Teil (A) fassen, dessen Schmelzpunkt nicht weiter stieg und aus den Filtraten durch nochmalige Behandlung mit Hydroxylamin einen unscharf um 160° schmelzenden Teil (B) isolieren.

A, das die erwartete Zusammensetzung besaß.

Digitized by Google

0,1612 g Subst.: 0,4758 CO_2, 0,0961 H_2O.

$C_{16}H_{15}ON$	Ber.	C 80,98	H 6,37
	Gef.	„ 80,53	„ 6,67.

gab bei der Behandlung mit verdünntem H_2SO_4 ein Keton, das den früheren Siedepunkt, aber einen etwas höheren Schmelzp. (92°) besaß, ein bei 219° schmelzendes Semicarbazon lieferte und mit HNO_3 im Rohr bei 190° neben einer Spur Phtalsäure die feste *2,4'-Benzophenondicarbonsäure* (XII) ergab. Diese krystallisierte aus verdünntem Alkohol entsprechend den Literaturangaben mit 1 Mol H_2O

0,0732 g Subst.: 0,0043 g H_2O.

$C_{15}H_{10}O_5 . 1H_2O$ Ber. H_2O 6,3 Gef. H_2O 6,24.

0,1370 g Subst. (bei 140° getrocknet): 0,3332 g CO_2, 0,0508 g H_2O.

$C_{15}H_{10}O_5$	Ber.	C 66,67	H 3,73
	Gef.	„ 66,49	„ 4,19.

und schmolz bei 241° (Literatur: 235°), während der Schmelzpunkt der isomeren wasserfrei krystallisierenden 2,4-Benzophenondicarbonsäure bei 280° liegt.

B. Die Verseifung führte zu einem Keton, das bei 80 bis 83° schmolz, mit A keine Depression ergab und bei der Oxydation wiederum neben einer Spur Phtalsäure nur 2,4'-Benzophenondicarbonsäure zu fassen gestattete: es handelt sich also auch hier im wesentlichen nur um das Keton XI, das vielleicht in winziger Menge mit einer Beimengung behaftet war. — Wie VIII, so läßt sich auch XI glatt zum entsprechenden Hydrinden-Kohlenwasserstoff reduzieren, der aber flüssig ist und nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Siedep. $168—170_{14}$°.

0,0978 g Subst.: 0,3304 g CO_2, 0,0703 g H_2O.

$C_{16}H_{17}$	Ber.	C 92,25	H 7,75
	Gef.	„ 92,17	„ 8,04.

$d_4^{20} = 1,0455$, $n_D^{20} = 1,5878$.

Mol.-Ref. $C_{16}H_{17}|^{=}_{6}$ Ber. 66,7 Gef. 67,0.

5. Benzyl-p-xylyl-essigsäure (XIII).

Der aus Benzylmalonester und p-Xylylbromid mit 80 Proc. Ausbeute zu fassende Benzyl-p-xylylmalonester, farbloses Öl vom Siedepunkt 232—235_{14}° (Ber. C 74,58, H 7,35. Gef. C 74,59, H 7,63), liefert

Digitized by Google

beim Verseifen quantitativ die zugehörige Säure, die — wie die meta-Verbindung — fest ist und nach dem Zerreiben mit Petroläther unter CO_2-Entwicklung bei 155—157° schmilzt.

0,1202 g Subst.: 0,3110 g CO_2, 0,0642 g H_2O.

$C_{18}H_{18}O_4$	Ber.	C 72,48	H 6,04
	Gef.	„ 72,38	„ 6,07.

Auch das Decarboxylierungsprodukt (XIII), das unter 13 mm bei 235—237° siedet, krystallisiert leicht; nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther zeigt es den Schmelzp. 88—89°.

0,1276 g Subst.: 0,3744 g CO_2, 0,0784 g H_2O.

$C_{17}H_{18}O_2$	Ber.	C 80,32	H 7,09
	Gef.	„ 80,05	„ 6,87.

Wir möchten bemerken, daß auch die reine Dibenzylessigsäure fast denselben Schmelzpunkt (90°) besitzt, ein Gemisch der beiden Säuren sich aber schon von 79° ab verflüssigt; auch die Amide, von denen das Amid von XIII bei 131°, das der Dibenzylessigsäure bei 129° schmilzt, verflüssigen sich, gemischt miteinander, bei 118—121°. Wir haben uns veranlaßt gesehen, diese Verhältnisse genauer zu untersuchen, weil bei der Untersuchung des Ketons aus XIII sich gewisse Schwierigkeiten ergaben, auf die im folgenden hingewiesen wird und die uns nötigten, die Einheitlichkeit des Ausgangsmaterials ganz besonders sorgfältig zu prüfen.

Das Keton aus dem Benzyl-p-xylylessigsäurechlorid entsteht mit 70 Proc. Ausbeute (in CS_2-Lösung), siedet recht einheitlich unter 14 mm bei 221—223°, erstarrt aber im Gegensatz zu XI nicht.

0,1300 g Subst.: 0,4120 g CO_2, 0,0832 g H_2O.

$C_{17}H_{16}O$	Ber.	C 86,44	H 6,78
	Gef.	„ 86,46	„ 7,16.

Von seinen Derivaten ist das *Semicarbazon* recht einheitlich (Schmelzp. 195—197°, Ber. N 14,33. Gef. N 14,35), während das *Phenylhydrazon* und das *Oxim* nicht scharf schmelzend erhalten werden konnten: das erstere — gewonnen durch kurzes Erwärmen der Komponenten in Holzgeistlösung auf 50°, vorsichtigen Ausfällen mit Wasser und Umkrystallisieren aus verdünntem Methanol — zersetzte sich zwischen 105 und 113° (Ber. N 8,59. Gef. N 8,42), das letztere schmolz trotz schöner Krystallisation in Nadeln in den Grenzen von 131—142° (Ber. N 5,58. Gef. N 5,69).

Um zunächst auf synthetischem Wege der Frage der Konstitution näher zu kommen, stellten wir die beiden Verbindungen, deren Formeln für das Cyclisierungsprodukt

Digitized by Google

von XIII in Frage kommen konnten, in eindeutiger Operation dar.

α-Hydrindon lieferte mit *p-Toluylaldehyd* in leichtester Weise das Kondensationsprodukt XV, aus Holzgeist stark verfilzte, farblose Nadeln vom Schmelzp. 138° (Ber. C 87,18, H 5,96. Gef. C 87,04, H 6,24), das nach der Aufnahme von 2 H ein gesättigtes, dem oben beschriebenen ganz ähnliches Keton ergab.

0,1438 g Subst.: 0,4547 g CO_2, 0,0902 g H_2O.

$C_{17}H_{16}O$	Ber.	C 86,44	H 6,78
	Gef.	„ 86,40	„ 7,02.

Es war flüssig (Siedep. 223—226$_{15}$°), nicht krystallisationsfähig, und ließ sich in ein scharf bei 132° schmelzendes Oxim (Ber. N 5,58. Gef. N 5,70) und ein ebenso scharf schmelzendes Phenylhydrazon (109°) verwandeln (Ber. N 8,59. Gef. N 8,82). Beide ergaben mit den Derivaten des Ketons aus XIII deutliche Schmelzpunktsdepressionen.

6-Methylhydrindon aus p-Xylyl-essigsäure[1]) lieferte in ebenso leichter Weise mit *Benzaldehyd* das Kondensationsprodukt XVI, das nach dem Umkrystallisieren aus Holzgeist bei 165° schmolz (Ber. C 87,18, H 5,96. Gef. C 87,01, H 5,97) und nach der Aufnahme von 2H ein gesättigtes Keton von niedrigerem Siedep. (206—210$_{12}$°) und großem Krystallisationsvermögen ergab: es erstarrte bald zu einer festen Masse vom Schmelzp. 38—39°,

0,1022 g Subst.: 0,3236 g CO_2, 0,0654 g H_2O.

$C_{17}H_{16}O$	Ber.	C 86,44	H 6,78
	Gef.	„ 86,38	„ 7,16.

lieferte aber unerwarteterweise ein schlecht krystallisierendes Phenylhydrazon und ein unscharf (130—143°) schmelzendes Oxim, das mit dem Oxim des Ketons aus XIII auch eine Depression des Schmelzpunktes ergab.

Man kann daraus schließen, daß das Keton aus XIII sicher nicht in erheblicher Menge das gesättigte Keton aus XVI enthält, daß es aber auch nicht das ganz einheitliche

[1]) Vgl. v. Miller u. Rohde, B. 23, 1898 (1890).

Digitized by Google

Keton XIV darstellt. Zum selben Resultat führten auch die oxydativen Abbauversuche.

Mit HNO_3 bei 180° wurde eine gelb-grün gefärbte Flüssigkeit mit einem darin suspendierten Niederschlag erhalten, der als *Terephtalsäure* identifiziert werden konnte. Das eingedampfte Filtrat wurde in Methanol-Äther gelöst und vorsichtig mit Petroläther versetzt, wobei eine kleine Fällung erhalten wurde, die sich einwandfrei als *Trimellitsäure* charakterisieren ließ (Schmelzp. 213°. Ber. C 51,43, H 2,86. Gef. C 51,09, H 3,08). Das eingedampfte Filtrat bestand aus Phtalsäure und etwas Benzoesäure. Bei der sodaalkalischen Oxydation mit $KMnO_4$ und der üblichen Verarbeitung wurde als Hauptprodukt die leicht zu fassende Terephtalsäure, daneben Phtalsäure und wiederum etwas Benzoesäure isoliert.

Alle diese Beobachtungen weisen darauf hin, daß ein kleiner Teil von XIII den Ringschluß nach dem methylhaltigen Kern hin vollzieht; wie groß aber dieser Betrag ist, läßt sich leider in genauer Weise kaum ermitteln.

6. γ,γ'-Phenyl-p-tolyl-buttersäure (XVII).

Der als Ausgangsmaterial für die Phenyl-p-tolylbuttersäure dienende Ester der β,p-Tolylhydrozimtsäure (X) läßt sich leicht erhalten, wenn man den auf S. 291 beschriebenen Ester der p-Tolyl-zimtsäure im Rührautoklaven mit Ni + H_2 behandelt. Die Aufnahme findet sehr schnell und quantitativ statt und liefert den gesättigten Ester als farbloses Öl vom Siedep. 205—207_{14}°, das nach kurzer Zeit restlos erstarrt und dann bei 41° schmilzt. — Der daraus mit Natrium und Alkohol gewonnene *Alkohol* ist geruchlos, siedet unter 20 mm bei 210 bis 215°,

0,1390 g Subst.: 0,4308 g CO_2, 0,0999 g H_2O.

$C_{16}H_{18}O$	Ber.	C 84,90	H 8,02
	Gef.	„ 84,55	„ 8,04.

und erfordert ein 50stündiges Erhitzen mit rauchender HBr auf 100°, um restlos in das zugehörige *Bromid* verwandelt zu werden.

0,1686 g Subst.: 0,1110 g AgBr.

$C_{16}H_{17}Br$	Ber.	Br 27,70	Gef. Br 28,02.

Dieses siedet unter 14 mm bei 202—203°, ist schwach gelb gefärbt und liefert bei 20stündigem Kochen mit 4 Mol KCN das Nitril der in der Überschrift genannten Säure als fast farblose Flüssigkeit vom Siedep. 211—222_{14}°.

0,2349 g Subst.: 0,7479 g CO_2, 0,1504 g H_2O.

$C_{17}H_{17}N$	Ber.	C 87,03	H 6,85
	Gef.	„ 86,87	„ 7,16.

Digitized by Google

Auch die Säure selber ist flüssig, läßt sich aber unzersetzt destillieren, und zwar liegt der Siedepunkt unter 14 mm bei 238—239°.

0,2207 g Subst.: 0,6471 g CO_2, 0,1451 g H_2O.

$C_{17}H_{18}O_2$	Ber.	C 80,27	H 7,14
	Gef.	„ 79,99	„ 7,14.

Ihr Chlorid (Siedep. $205—208_{14}^0$) führt beim Behandeln mit $AlCl_3$ mit 70 Proc. Ausbeute zu einem Keton, das unter 14 mm bei 198—200° siedet, rasch erstarrt und nach dem Erweichen kurz oberhalb von 60 bei 65° schmilzt.

0,1782 g Subst: 0,5624 g CO_2, 0,1132 g H_2O.

$C_{17}H_{16}O$	Ber.	C 86,41	H 6,83
	Gef.	„ 86,10	„ 7,11.

Seine Untersuchung und Prüfung auf Einheitlichkeit erwiesen sich viel einfacher, als die Versuche des vorhergehenden Abschnitts, und zwar konnten wir besonders leicht mit Hilfe des *Semicarbazons* vorankommen.

Dieses scheidet sich über Nacht in wäßrig-holzgeistiger Lösung der Komponenten quantitativ ab, schmilzt bei 188 bis 195° und liefert beim Umkrystallisieren aus Holzgeist über neun Zehntel in einheitlich bei 204° schmelzender Form:

0,0921 g Subst.: 0,2474 g CO_2, 0,0526 g H_2O.

$C_{18}H_{19}ON_3$	Ber.	C 73,65	H 6,53
	Gef.	„ 73,29	„ 6,39.

Das aus dem Semicarbazon regenerierte Keton (XVIII) erstarrt sofort, kommt aus verdünntem Holzgeist der ganzen Menge nach in schönen nadelförmigen, stark lichtbrechenden Krystallen vom scharfen Schmelzp. 75° heraus und wird, wie das Keton XI, mit HNO_3 im Rohr zu *2,4'-Benzophenondicarbonsäure* oxydiert, in deren Filtrat wir nur eine Spur Phtalsäure nachweisen konnten.

7. 2-β-Naphtyl-hydrozimtsäure (XIX).

β-Naphtylphenylketon, Zink und Bromessigester liefern auch ein an Ausgangsketon noch reiches ungesättigtes Produkt (Siedep. 250 bis 260_{13}^0). Beim Verseifen mit methylalkoholischem Kali erhält man einen durch mitgerissenes Keton verunreinigten Krystallbrei des schwer löslichen Kaliumsalzes der ungesättigten Säure, der abgesaugt, getrocknet, durch Ätherextraktion im Soxhlet von β-Naphtylphenylketon

Digitized by Google

befreit, in viel heißem Wasser gelöst und mit HCl versetzt wurde. Die 2-β-Naphtyl-zimtsäure fällt in schönen weißen Schüppchen aus, die in Methanol schwer, in Benzol leicht löslich sind und rein bei 217° schmelzen.

0,1219 g Subst.: 0,3723 g CO_2, 0,0568 g H_2O.

$C_{19}H_{14}O_2$	Ber.	C 83,21	H 5,11
	Gef.	„ 83,30	„ 5,21.

Leichter löslich in Methanol ist ihr Dihydroprodukt (XIX), dessen Schmelzpunkt bei 132° liegt.

0,1100 g Subst.: 0,3322 g CO_2, 0,0590 g H_2O.

$C_{19}H_{16}O_2$	Ber.	C 82,61	H 5,80
	Gef.	„ 82,36	„ 6,00.

Die lebhaft mit dem Chlorid der Säure sich abspielende Reaktion, die wir in CS_2 erst 2 Stunden in der Kälte, dann 1 Stunde auf dem Wasserbade verlaufen ließen, liefert neben einer kleinen Menge ätherunlöslicher neutraler Produkte ein ätherlösliches Keton, das nach dem Abäthern fest zurückbleibt, unter 13 mm bei 257—259° als dunkles Öl destilliert, schnell erstarrt und um 115° schmilzt. Durch Behandeln mit Tierkohle in Holzgeistlösung tritt Entfärbung ein und der Schmelzpunkt erhöht sich auf 119°.

0,1226 g Subst.: 0,3972 g CO_2, 0,0616 g H_2O.

$C_{19}H_{14}O$	Ber.	C 88,37	H 5,34
	Gef.	„ 88,36	„ 5,62.

Das *Oxim*, zu dessen Darstellung wir die Komponenten einige Zeit erwärmen mußten, schmilzt bei 190—192° (Ber. N 5,13. Gef. N 5,10), das gleichfalls in der Wärme dargestellte Semicarbazon bei 235 bis 238° unter Zersetzung (Ber. N 13,33. Gef. N 13,17). Einheitlich und gut krystallisiert erweist sich auch der dem Keton entsprechende Kohlenwasserstoff (das *3-Phenyl-6,7-Benzohydrinden*), der bei 226 bis 229° (13 mm) siedet, beim Verreiben mit Petroläther schnell erstarrt und aus Holzgeist in schönen rhombischen Krystallen vom Schmelzpunkt 79° herauskommt.

0,1436 g Subst.: 0,4908 g CO_2, 0,0832 g H_2O.

$C_{19}H_{16}$	Ber.	C 93,44	H 6,56
	Gef.	„ 93,21	„ 6,48.

Die Konstitution des Hydrindens und des Hydrindons (XX) selber folgt zunächst daraus, daß das erstere vom 1,β-Naphtylhydrinden (XXII) verschieden ist.

Digitized by Google

1,*β*-Naphtylinden erhält man, wenn man *α*-Naphtylbromid mit Magnesium und dann mit *α*-Hydrindon umsetzt. Die Reaktionsmasse liefert den neuen Kohlenwasserstoff als dunkles, bei 246—250° (14 mm) siedendes Öl, das bald erstarrt und aus Methanol, das die Verbindung in der Kälte schwer löst, in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 88° herauskommt.

0,1078 g Subst.: 0,3732 g CO_2, 0,0564 g H_2O.

$C_{19}H_{14}$	Ber.	C 94,21	H 5,79
	Gef.	„ 94,42	„ 5,86.

In Gegenwart von Palladium–Tierkohle absorbiert das 1,*β*-Naphtylinden leicht 2 Atome H. Das Hydrierungsprodukt siedet unter 13 mm bei 229—230°, stellt ein farbloses Öl dar und erstarrt beim Verreiben mit eiskaltem Gasolin zu einer schneeweißen Krystallmasse, die nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 47° schmilzt und im Gemisch mit dem bei 79° schmelzenden Isomeren eine sehr starke Depression gibt.

0,1061 g Subst.: 0,3636 g CO_2, 0,0618 H_2O.

$C_{19}H_{16}$	Ber.	C 93,44	H 6,56
	Gef.	„ 93,38	„ 6,51.

Behandelt man nun das Ringschlußprodukt aus XIX unter Rühren auf dem Wasserbade mit $KMnO_4$ (auf 5 Atome O berechnet) in verdünnter alkalischer Lösung bis zur Entfärbung, filtriert vom Braunstein ab, engt stark ein und säuert mit HCl an, so erhält man eine Fällung, die nach dem Umkrystallisieren aus Holzgeist fast farblose Nädelchen vom Schmelzp. 139—140° bildet und die Zusammensetzung der *β-Benzoyl-α-naphtoesäure* (XXI) besitzt.

2,610 mg Subst.: 7,465 mg CO_2, 1,065 mg H_2O.

$C_{18}H_{12}O_3$	Ber.	C 78,26	H 4,35
	Gef.	„ 78,01	„ 4,57.

Daß es sich in der Tat um ein Derivat der *alpha*-Naphtoesäure handelt, konnte durch vorsichtig geleiteten Kalischmelzprozeß gezeigt werden: die Substanz wurde in die 20fache Menge KOH bei 260—280° eingetragen, zehn Minuten bei dieser Temperatur gelassen, die Schmelze in Wasser gelöst, von einigen Flocken filtriert, stark ein-

Digitized by Google

geengt und angesäuert. Die etwas gefärbte Fällung (A) schmolz um 150° und lieferte nach dem Umkrystallisieren reine *α-Naphtoesäure* vom Schmelzp. 159° (Ber. C 76,74, H 4,65. Gef. C 76,54, H 4,92). Das Filtrat von A gab beim erschöpfenden Ausziehen mit Äther an diesen reine *Benzoesäure* ab.

8. Benzyl-β-naphtomethyl-essigsäure (XXIII).

Benzylmalonester und β-Naphtomethylbromid liefern mit etwa 60 Proc. Ausbeute einen Ester, der unter 0,3 mm bei 225—230° als zähes gelbes Öl analysenrein destilliert,

0,1347 g Subst.: 0,3799 g CO_2, 0,0835 g H_2O.

$C_{25}H_{26}O_4$	Ber.	C 76,88	H 6,72
	Gef.	„ 76,68	„ 6,94.

und nach der alkalischen Verseifung die zugehörige Carbonsäure in fester Form zu isolieren gestattet, wenn man die ölige, mit HCl erzeugte Fällung in Äther aufnimmt, Petroläther zusetzt und langsam krystallisieren läßt. Die Malonsäure schmilzt unter CO_2-Abgabe bei 111—113°, die CO_2-ärmere Verbindung XXIII destilliert im Hochvakuum bei 235—240° und stellt ein sehr zähes Öl dar, das langsam aber vollständig zu einer Krystallmasse vom Schmelzp. 103—104° erstarrt.

0,1124 g Subst.: 0,3420 g CO_2, 0,0644 g H_2O.

$C_{20}H_{18}O_2$	Ber.	C 83,00	H 6,41
	Gef.	„ 82,65	„ 6,25.

Die Umsetzung des aus XXIII mit $SOCl_2$ dargestellten Säurechlorids mit $AlCl_3$ nahmen wir in Nitrobenzol durch 2stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad vor. Das nach dem Abblasen des Nitrobenzols zurückbleibende Produkt wurde mit Äther aufgenommen, mit Soda gut gewaschen und mit Petroläther versetzt, wobei nur eine ganz geringe zähölige Fällung entstand. Die Lösung lieferte nach dem Eindunsten mit über 70 Proc. Ausbeute einen festen rotgelb gefärbten Rückstand, der unter 0,5 mm bei 205—210° unzersetzt destillierte, bei 65—70° schmolz und seinen Schmelzpunkt beim Umkrystallisieren aus Ligroin auf 72 bis 74° erhöhte.

0,1038 g Subst.: 0,3350 g CO_2, 0,0546 H_2O.

$C_{20}H_{16}O$	Ber.	C 88,20	H 5,93
	Gef.	„ 88,02	„ 5,89.

Digitized by Google

Die Verbindung erweist sich völlig identisch mit dem Stoff, den wir, ausgehend vom bekannten 6,7-Benzoindanon (XXV), aufbauen konnten; mit Benzaldehyd kondensiert sich dieses sehr leicht zu einem wohlcharakterisierten Benzylidenprodukt, das nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 166° schmilzt.

0,0970 g Subst.: 0,3166 g CO_2, 0,0468 g H_2O.

$C_{20}H_{14}O$	Ber.	C 88,68	H 5,23
	Gef.	„ 88,85	„ 5,40.

Dessen in Holzgeist mit Pd + H_2 leicht erfolgende Wasserstoffaufnahme liefert ein mit Wasser erst ölig ausfallendes, bald fest werdendes Öl, das, aus Ligroin umkrystallisiert, den vorhin erwähnten Schmelzp. 72—74° (Mischprobe) zeigte.

9. Benzyl-α-naphtomethyl-essigsäure (XXVI).

Der ähnlich der β-Verbindung dargestellte Benzyl-α-naphtomethyl-malonester zeigt fast den gleichen Siedepunkt (225—230° unter 0,5 mm) und besitzt dieselbe Beschaffenheit eines zähen nicht krystallisierenden Öls.

0,0975 g Subst.: 0,2749 g CO_2, 0,0616 g H_2O.

$C_{25}H_{26}O_4$	Ber.	C 76,88	H 6,72
	Gef.	„ 76,64	„ 7,07.

Die entsprechende Dicarbonsäure konnten wir im Gegensatz zur β-Reihe nicht krystallisiert fassen, dagegen fanden wir für die nach der vorsichtigen Decarboxylierung im Vakuum resultierende Monocarbonsäure XXVI fast die gleichen Eigenschaften wie für XXIII: Siedepunkt unter 0,8 mm 245—250°, Schmelzp. 101—103°.

0,1439 g Subst.: 0,4354 g CO_2, 0,0838 g H_2O.

$C_{20}H_{18}O_2$	Ber.	C 82,64	H 6,25
	Gef.	„ 82,71	„ 6,52.

Der unter gleichen Bedingungen wie bei XXIII mit dem Säurechlorid vollzogene Ringschluß liefert mit über 70 Proc. Ausbeute ein Keton, das fast der ganzen Menge nach unter 0,4 mm bei 205—210° als rötlich gefärbtes Öl destilliert, die erwartete Zusammensetzung besitzt, aber nicht fest wird.

0,1178 g Subst.: 0,3797 g CO_2, 0,0620 g H_2O.

$C_{20}H_{16}O$	Ber.	C 88,20	H 5,93
	Gef.	„ 87,91	„ 5,89.

Es stellt augenscheinlich ein Gemisch dar, denn wenn man es in wäßrig-alkoholischer Lösung in der Kälte mit

Digitized by Google

Hydroxylamin stehen läßt, so scheidet sich allmählich in einer nur etwas mehr als der Hälfte entsprechenden Menge ein Oxim (A) ab, das wohlcharakterisiert ist, nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Holzgeist bei 163—164° schmilzt und auch beim längeren Stehen keine Vermehrung erfährt.

Das Oxim A gehört dem Benzyl-peri-naphtindanon XXVII an. Wir konnten den Beweis auf synthetischem Wege erbringen, indem wir vom peri-Naphtindanon XXVIII ausgingen.

Bezüglich seiner Darstellung aus α-Naphtylpropionsäurechlorid sei bemerkt, daß man — ähnlich wie das bisher geschehen ist[1]) — in Ligroin-, bzw. auch CS_2-Lösung arbeiten muß. Verwendet man Nitrobenzol als Lösungsmittel und kondensiert mit $AlCl_3$ bei Wasserbadtemperatur, so erhält man nach dem Abtreiben des Nitrobenzols und Auswaschen mit Soda in recht guter Ausbeute von fast 50 Proc. ein Produkt, das unter 0,5 mm bei 175—180° ohne Zersetzung als gelbes Öl destilliert, schnell erstarrt, bei 110—122° schmilzt, beim Umkrystallisieren aus Methanol, aus dem es in glänzenden gelben Blättchen herauskommt, den Schmelzpunkt auf 130—143° erhöht und der Hauptsache nach das durch Dehydrierung mit Hilfe von Nitrobenzol gebildete *peri-Naphtindon* (Benznaphten-keton) zu sein scheint.

0,1302 g Subst.: 0,4118 g CO_2, 0,0550 g H_2O.

$C_{13}H_8O$	Ber.	C 86,64	H 4,55
	Gef.	„ 86,27	„ 4,73.

Es nimmt in der Tat annähernd 2H auf und liefert ein unter 0,5 mm um 165° siedendes rotes Öl, das beim Impfen mit dem peri-Naphtindanon krystallisiert. Seine nähere Untersuchung haben wir auf einen späteren Zeitpunkt verschoben.

Kondensiert man das *peri-Naphtindanon* mit *Benzaldehyd*, so erhält man nach zweitägigem Stehen mit einer knapp 50 Proc. betragenden Ausbeute das sich in gelber krystallisierter Form abscheidende Benzalprodukt, das nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 163° schmilzt.

0,1027 g Subst.: 0,3117 g CO_2, 0,0506 g H_2O.

$C_{20}H_{14}O$	Ber.	C 88,85	H 5,22
	Gef.	„ 88,80	„ 5,51.

Es nimmt — jedoch nur nach sorgfältigster Reinigung — in CH_3OH bei der katalytischen Hydrierung 2 Atome H

[1]) Vgl. F. Mayer u. A. Sieglitz, B. 55, 1844 (1922).

Digitized by Google

auf, wobei die rotgelbe Farbe der Lösung rein gelb wird. Das mit Wasser ausgefällte ölige Reduktionsprodukt gab mit Hydroxylamin das gleiche Oxim wie A (Mischprobe).

Wie schon in der Einleitung erwähnt, scheint das Keton XXIX in dem beim Ringschluß von XXVI entstehenden Gemisch nicht enthalten zu sein: das folgt aus den Eigenschaften der Verbindung, die wir zur Prüfung dieser Frage synthetisch bereiteten.

α-Hydrindon und α-Naphtaldehyd kondensieren sich leicht zu einem festen, gut aus Holzgeist krystallisierenden Stoff vom Schmelzp. 128°. Führt man ihm katalytisch zwei Atome H zu, so erhält man ein erst öliges, beim Reiben schnell fest werdendes Keton, das in kaltem Methylalkohol schwer löslich ist und daraus in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 87—88° herauskommt (XXIX).

0,1011 g Subst.: 0,3258 g CO_2, 0,0550 g H_2O.

$C_{20}H_{16}O$	Ber.	C 88,23	H 5,88
	Gef.	„ 87,92	„ 6,09.

Ein Gemisch von XXVII und XXIX scheidet beim starken Abkühlen das letztere fest ab, so daß kaum anzunehmen ist, daß es sich in erheblicherer Menge in dem aus der Benzyl-α-naphtyl-essigsäurechlorid entstehenden Ketongemisch befindet.

10. α-Naphtomethyl-β-naphtomethyl-essigsäure (XXX).

Der α-Naphtomethyl-β-naphtomethyl-malonester, den wir aus α-Naphtomethylmalonester und β-Naphtomethylbromid gewannen, läßt sich im Hochvakuum unzersetzt destillieren, und zwar geht er unter 0,05 mm bei 255—260° als sehr zähes gelbliches Öl über. Die Ausbeute beträgt nicht ganz 50 Proc.

0,0989 g Subst.: 0,2858 g CO_2, 0,0592 g H_2O.

$C_{29}H_{28}O_4$	Ber.	C 79,05	H 6,41
	Gef.	„ 78,81	„ 6,70.

Die entsprechende Dicarbonsäure ist dickölig, ebenso wie ihr Decarboxylierungsprodukt, das wir durch Erhitzen der Dicarbonsäure im Hochvakuum und anschließendes Überdestillieren isolierten. Der Siedepunkt liegt unter 0,8 mm bei 280—290°, es hinterbleibt beim Destillieren jedesmal ein kleiner Rückstand.

Digitized by Google

0,1053 g Subst.: 0,3281 g CO_2, 0,0586 g H_2O.

$C_{24}H_{20}O_2$	Ber.	C 84,71	H 5,93
	Gef.	„ 85,04	„ 6,23.

Setzt man die Säure mit $SOCl_2$ zum Chlorid um und behandelt dieses in Nitrobenzol erst bei Raumtemperatur, dann kurz auf dem Wasserbade mit $AlCl_3$, so erhält man ein Reaktionsprodukt, von dem ein beträchtlicher Teil als braunschwarze Masse nicht in Äther geht. Das in Äther Lösliche (nicht ganz 50 Proc. d. Th.) destilliert unter 0,1 mm bei 250—255° als rotes Öl von der erwarteten Zusammensetzung $C_{24}H_{18}O$ und scheidet beim Zerreiben mit wenig eiskaltem Äther fast zur Hälfte eine feste, schwach gelb gefärbte Masse ab (A), die roh bei 125—131°, nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 137—138° schmilzt und sich identisch mit dem unten beschriebenen Keton von der sicheren Konstitution XXXI erweist. Den ölig bleibenden Teil konnten wir leider weder durch oxydativen Abbau, noch durch Derivate charakterisieren.

Der synthetische zu A führende Weg geht von einem Gemisch von 6,7-Benzoindanon-1 und α-Naphtaldehyd aus, die sich sehr leicht zu einem festen, schwer in Methylalkohol und Ligroin, leicht in Benzol löslichen Stoff kondensieren. Er schmilzt nach der Reinigung bei 189—190°,

0,0994 g Subst.: 0,3286 g CO_2, 0,0470 g H_2O.

$C_{24}H_{16}O$	Ber.	C 89,97	H 5,04
	Gef.	„ 90,16	„ 5,29.

und nimmt katalytisch (am besten in Aceton) leicht 2H auf: das feste, leichter als das ungesättigte Keton in organischen Mitteln lösliche Hydrierungsprodukt fällt auf vorsichtigen Zusatz von Wasser aus, schmilzt bei 134—136° und erhöht den Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol auf 139°. Mit A findet keine Depression statt.

0,1021 g Subst.: 0,3337 g CO_2, 0,0540 g H_2O.

$C_{24}H_{18}O$	Ber.	C 89,44	H 5,60
	Gef.	„ 89,19	„ 5,91.

(Abgeschlossen am 8. Februar 1929.)

Digitized by Google

Register

über

Band 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467 und 468.

Sachregister.

Acetobromglucose, Reaktion mit Silbersalzen von o-Oxycarbonsäuren, Josephson **464**, 227.

Addition von Alkalimetall an mehrfache C-C-Bindungen, Schlenk u. Bergmann **463**, 2.

Additionsprodukte von Natrium an C-C- und C-N-Doppelbindungen, Schlenk u. Bergmann **463**, 281.

Alkali-Additionsprodukte aus Diarylketonen, Schlenk u. Bergmann **464**, 22.

Alkalimetall, Addition an mehrfache C-C-Bindungen, Schlenk u. Bergmann **463**, 2.

Alkaliorganische Verbindungen, Schlenk u. Bergmann **463**, 1.

2-Amino-nicotinsäure, neue Synthese, Binz u. Räth **467**, 1.

Aminosäuren, Reaktionen mit Zuckerarten, v. Euler u. Brunius **467**, 201.

Anthranol, Umwandlungsprodukte, Krollpfeiffer **462**, 46.

Apocyclen, Nametkin u. Alexandroff **467**, 191.

Ätioporphyrine aus Blatt- und Blutfarbstoff-Porphyrinen, Fischer u. Treibs **466**, 188.

Atromentin, Konstitution, Kögl u. Becker **465**, 211.

——, Synthese, Kögl **465**, 243.

Atromentinsäure, Kögl **465**, 243.

Betaine, Theorie d., Pfeiffer **465**, 20.

Bicyclische Lactone d. hydroaromatischen u. Cyclopentanreihe, v. Braun u. Münch **465**, 52.

Bildungsleichtigkeit v. Kohlenstoffringen, v. Braun u. Manz **468**, 258.

Bisabolen, Konstitution, Ruzicka u. van Veen **468**, 133.

Calorimetrische Untersuchungen, Verkade, Coops jr., Maan u. Verkade-Sandbergen **467**, 217.

Camphenilen, Nametkin u. Alexandroff **467**, 191.

Carbonsäuren, oxyd. Abbau, Skraup u. Schwamberger **462**, 135.

Cellobiosido-gentiobiose, Synthese d. Acetats einer, Helferich u. Bredereck **465**, 174.

Cellulose aus jungen Trieben u. altem Kernholz, Hess, Lüdtke u. Rein **466**, 58.

Digitized by Google

Cellulose, Charakterisierung m. d. Drehwertsmethode, Hess u. Ljubitsch **466**, 1.
——, Verhalten bei d. Druckerhitzung mit Wasser, Berl u. Schmidt **461**, 192.
Cellulosefaser, Nachweis einer Fremdsubstanz in, Micheel u. Reich **466**, 73.
Cellulose-xanthogenat, Konstitution, Lieser **464**, 43.
Chinasäure, Mono-acylderivate, Josephson **467**, 287.
Chinitrole und Chinamine, Fries u. Oehmke **462**, 1.
Chinizarin, Zahn u. Ochwat **462**, 72.
Chlorophyll, Treibs u. Wiedemann **466**, 264.
Chlorophylle, Zur Kenntnis d., Fischer u. Treibs **466**, 188.
Chromoproteide d. Rotalgen, Lemberg **461**, 46.
Cycloparaffine, Thermochem. Daten für 5- u. 6-gliedrige Diole, Verkade, Coops jr., Maan u. Verkade-Sandbergen **467**, 217.
Cyclopentadiene, Röntgenunters. d. polymeren, Hengstenberg **467**, 91.
Dehydro-Ergosterin, Ultraviolett-Bestrahlung, Windaus u. Linsert **465**, 148.
Deuterohämin u. Deuteroporphyrin, Synthese, Fischer u. Kirstahler **466**, 178.
1,1′-Dianthrachinonyl-2,2′-dicarbonsäure, Kuhn u. Albrecht **464**, 91.
Diarylketone, Alkali-Additionsprodukte, Schlenk u. Bergmann **464**, 22.
Dicyclopentadien, Konstitution, Staudinger **467**, 73.
——, Bergel u. Widmann **467**, 76.
γ,γ-Dimethyl-δ-methyl-cyclo-homo-tetronsäure, Kernsynthese, Anschütz u. Quitmann **462**, 97.
α-Dinaphtyl, Ringneigung, Kuhn u. Albrecht **465**, 282.
Diphenylmethyl-natrium, Versuche mit, Schlenk u. Bergmann **464**, 1.
Disaccharide, Verfahren z. Bestimmung d. α- oder β-Konfiguration, Micheel u. Littmann **466**, 115.
Eisen, Aktivierung des Sauerstoffs, Wieland u. Franke **464**, 101.
Eisen, Stickoxyd- und Kohlenoxydverb., Reihlen, v. Friedolsheim u. Oswald **465**, 72.
Ergosterin d. Hefe, Reindel **466**, 131.
Essigsäure-Gärung, Wieland u. Bertho **467**, 95.
Friessche Verschiebung, Mechanismus, v. Auwers u. Mauss **464**, 293.
Fumar- und Maleinsäure, Gesch. d. Isomerie, Anschütz **461**, 155.
Guttapercha, Abbau, Staudinger u. Bondi **468**, 1.
Haftfestigkeit org. Radikale, v. Auwers u. Dersch **462**, 104.
Halogen in arom. Bindung, Reaktionsfähigkeit, Lindemann u. Pabst **462**, 24.
Halogensubstitution, Theorie d., Pfeiffer u. Wizinger **461**, 132.
Hämatoporphyrin, Synthese, Fischer u. Zeile **468**, 98.
Hämin, Synthese, Fischer u. Zeile **468**, 98.
Häminsynthese, Vorarbeiten, Fischer u. Zeile **462**, 210.

Digitized by Google

Hämopyrrol-carbonsäure, Synthese, Fischer u. Lamatsch **462**, 240.
Heterocyclen und ihre Tautomeriefähigkeit, Fromm † u. Kapeller-Adler **467**, 240.
Hexose-monophosphate, Anteil am enzymatischen Zuckerabbau, v. Euler u. Myrbäck **464**, 56.
Hylotrop-isomere Formen, Schaum **462**, 194.
Indoleninen und Indolinonen, neue Umsetzungen, Leuchs, Philpott, Sander, Heller u. Köhler **461**, 27.
Inulin, Pringsheim u. Fellner **462**, 231.
Isomerie der Fumar- und Maleinsäure, Geschichte der, Anschütz **461**, 155.
Kautschuk, Abbau, Staudinger u. Bondi **468**, 1.
Kohlenoxydverbindungen des Eisens und Nickels, Reihlen, v. Friedolsheim u. Oswald **465**, 72.
Kohlenstoff, neuartige Verb. mit zweiwertigem, Schlenk u. Bergmann **463**, 228.
Kohlenstoffringe, Bildungsleichtigkeit, v. Braun u. Manz **468**, 258.
Koproporphyrin II, neue Synthese, Fischer u. Lamatsch **462**, 240.
Koproporphyrin I und II, Synthese, Fischer, Friedrich, Lamatsch u. Morgenroth **466**, 147.
Koproporphyrine, Synthese von drei homologen, Fischer u. Stangler **462**, 251.
Krötengift, Kotake **465**, 1, 11.
Lactone, bicyclische d. hydroarom. und Cyclopentanreihe, v. Braun u. Münch **465**, 52.
Lupinen-Alkaloide, Schöpf, Thomä, Schmidt u. Braun **465**, 97.
Lycopodium clavatum L., Membran von, Zetzsche u. Huggler **461**, 89.
Magnesium u. Methylalkohol als Reduktionsmittel, Zechmeister u. Rom **468**, 117.
Malonitril u. Malonitrilkondensationen, Schenck u. Finken **462**, 158, 267.
Mannan, Isolierung aus Sulfitzellstoff, Hess u. Lüdtke **466**, 18.
Melibiose, Synthese, Helferich u. Bredereck **465**, 170.
Membran d. Sporen und Pollen, Zetzsche u. Huggler **461**, 89.
Mercurierungsmechanismus arom. Amine, Albert u. Schneider **465**, 257.
Mesoporphyrin II, V und XII, Synthese, Fischer, Friedrich, Lamatsch u. Morgenroth **466**, 147.
Methyl-benzile, Oxime d. drei, Meisenheimer, Beißwenger, Kauffmann, v. Kummer u. Link **468**, 202.
Methylcellulose, Freudenberg **461**, 130.
2,6-Methylenpiperidin, bicyclisches, v. Braun, Haensel u. Zobel **462**, 283.
Methyl-isopelletierin, Meisenheimer u. Mahler **462**, 301.
Morphiumalkaloide, Wieland u. Small **467**, 17.
Naphtazarin, Zahn u. Ochwat **462**, 72.

Digitized by Google

Natrium, Additionsprodukte an C-C- und C-N-Doppelbindungen, Schlenk u. Bergmann **463**, 281.
Nickel, Stickoxyd- und Kohlenoxydverb., Reihlen, v. Friedolsheim u. Oswald **465**, 72.
Nitrile, Veresterung aromatischer und olefinischer, Pfeiffer, Engelhardt u. Alfuss **467**, 158.
α-Nitroketone, cyclische, Wieland, Garbsch u. Chavan **461**, 295.
Oberflächen, Best. d. absoluten Größe, Hahn u. Bobek **462**, 174.
Octa-äthylporphin, Synthese, Fischer u. Bäumler **468**, 58.
Opsopyrrol-carbonsäure, Synthese, Fischer u. Lamatsch **462**, 240.
——, Synthese einer homologen, Fischer u. Stangler **462**, 251.
Optisch aktiver Küpenfarbstoff ohne asym. C-Atom, Kuhn u. Albrecht **464**, 91.
Ortho-Effekt u. Reaktionsfähigkeit, Kindler **464**, 278.
Ortho-Oxycarbonsäuren, Reaktionsweise d. Silbersalze m. Acetobromglucose, Josephson **464**, 227.
Oxime d. drei Methyl-benzile, Meisenheimer, Beißwenger, Kauffmann, v. Kummer u. Link **468**, 202.
Oxime, neue Art d. Umlagerung, Neber u. Uber **467**, 52.
4-(p-Oxy-benzoyl)-chinasäure, Synthese, Josephson **467**, 287.
Oxydation von Toluol m. Salpetersäure u. Stickoxyden, Trogus **461**, 109.
Oxydationsvorgänge, Mechanismus, Wieland u. Franke **464**, 101. Wieland u. Bertho **467**, 95.
Oxydativer Abbau von Carbonsäuren, Skraup u. Schwamberger **462**, 135.
Oxy-pyrazoline, Umwandlung alkylierter, v. Auwers u. Dersch **462**, 104.
Oxy-thionaphten, Umwandlungsprodukte, Krollpfeiffer **462**, 46.
Paprika-Farbstoff, Katal. Hydrierung, Zechmeister u. v. Cholnoky **465**, 288.
Phosphorylierung u. alkoholische Zuckerspaltung, Neuberg u. Kobel **465**, 272.
Phytol, Konstitution, Fischer u. Löwenberg **464**, 69.
Pilzfarbstoffe, Kögl u. Becker **465**, 211, 243.
Polyoxy-chinone, Konst. u. Reaktionsweise, Zahn u. Ochwat **462**, 72.
Porphin-monocarbonsäuren, Synthese, Fischer, Grosselfinger u. Stangler **461**, 221.
Porphyrine mit Nitrilfunktion, Vers. zur Synthese, Fischer u. Wasenegger **461**, 277.
Porphyrin-Synthesen, Fischer, Sturm u. Friedrich **461**, 244.
Protoporphyrin, Synthese, Fischer u. Zeile **468**, 98.
Pyridin-3-arsinsäure, Binz, Räth u. Gante **467**, 11.
Pyrrole, Synthese β,β'-subst., Fischer, Sturm u. Friedrich **461**, 244.
Reaktionsfähigkeit d. Halogens in arom. Bindung, Lindemann u. Pabst **462**, 24.

Digitized by Google

Reduktionen m. Magnesium u. Methylalkohol, Zechmeister u. Rom **468**, 117.
Rhodine, Fischer, Treibs u. Helberger **466**, 243.
Rotalgen, Chromoproteide d., Lemberg **461**, 46.
Rotenon, Butenandt **464**, 253.
Sauerstoff, Aktivierung durch Eisen, Wieland u. Franke **464**, 101.
Säureazide, Abbau o-subst. aromatischer, Lindemann u. Schultheis **464**, 237.
Selenige Säure und Selensäure, Spektrochem. Unters. an d. Estern, Strecker u. Daniel **462**, 186.
Senföle, Verhalten gegen Triazole, Fantl u. Silbermann **467**, 274.
„Senso", Zusammensetzung, Kotake **465**, 1.
Spaltungsreaktionen m. Alkalimetallen, Schlenk u. Bergmann **464**, 35.
Spektrochem. Unters. an d. Estern d. selenigen Säure u. Selensäure, Strecker u. Daniel **462**, 186.
Stereochemie arom. Verbindungen, Kuhn u. Albrecht **464**, 91. **465**, 282.
——, d. Kohlenstoffs, neue Erkenntnisse, Schlenk u. Bergmann **463**, 98.
Stärke, Röntgendiagramm d. nativen, v. Náray-Szabó **465**, 299.
Stickoxydverbindungen d. Eisens u. Nickels, Reihlen, v. Friedolsheim u. Oswald **465**, 72.
Substituierbarkeit arom. geb. Wasserstoffatome, v. Braun, Manz u. Reinsch **468**, 277.
Sylvestrengruppe, genet. Beziehungen, Aschan **461**, 1.
Tautomeriefähigkeit von Heterocyclen, Fromm† u. Kapeller-Adler **467**, 240.
Tetraäthylporphin-tetrapropionsäuren, Synthese von drei, Fischer u. Stangler **462**, 251.
Tetracetyl-d-fructose, Synthese einer neuen, Helferich u. Bredereck **465**, 177.
Tetrarhodan-dichlorid, Söderbäck **465**, 184.
Thebaizon, Wieland u. Small **467**, 17.
Thianthren, Fries, Koch u. Stukenbrock **468**, 162.
Thiodiazolreihe, Verbindungen d., Söderbäck **465**, 184.
Toluol, Oxydation mit Salpetersäure u. Stickoxyden, Trogus **461**, 109.
Triäthylcellulose, krystallisierte, Hess u. Müller **466**, 94.
Triazole, Verhalten gegen Senföle, Fantl u. Silbermann **467**, 274.
Trimethylcellulose, Hess, Trogus u. Friese **466**, 80.
2,3,6-Trimethylglucose, Anhydride d., Hess u. Micheel **466**, 100.
Triphenylmethyl-natrium, Versuche mit, Schlenk u. Bergmann **464**, 1.
Verdine, Fischer, Treibs u. Helberger **466**, 243.
Vicianose, Synthese, Helferich u. Bredereck **465**, 166.
Wanderungsfähigkeit org. Radikale, v. Auwers u. Dersch **462**, 104.
Wasserstoff, Substituierbarkeit arom. geb., v. Braun, Manz, Reinsch **468**, 277.

Digitized by Google

Xanthoporphinogen aus Ätioporphyrin III, Fischer u. Stangler **462**, 251.
Xylan, Isolierung aus Sulfitzellstoff, Hess u. Lüdtke **466**, 18.
Zellmembran, zur Kenntnis d. pflanzlichen, Lüdtke **466**, 27.
Zingiberen, Konstitution, Ruzicka u. van Veen **468**, 143.
Zucker, Reaktionen mit Aminosäuren, v. Euler u. Brunius **467**, 201.
Zuckerabbau, Anteil d. Hexosemonophosphate am enzym., v. Euler u. Myrbäck **464**, 56.
Zuckerspaltung, alkoholische u. Phosphorylierung, Neuberg u. Kobel **465**, 272.
Zuckersynthesen, Helferich u. Bredereck **465**, 166.

Autorenregister.

Albert, A. F., und W. Schneider **465**, 257.
Albrecht, O., siehe R. Kuhn.
Alexandroff, Z., siehe S. Nametkin.
Alfuss, W., siehe P. Pfeiffer.
Anschütz, R. **461**, 155.
Anschütz, R., und H. Quitmann **462**, 97.
Aschan, O. **461**, 1.
Askenasy, P., und E. Elöd **461**, 109.
Auwers, K. v., und F. Dersch **462**, 104.
Auwers, K. v., und W. Mauss **464**, 293.
Bäumler, R., siehe H. Fischer.
Becker, H., siehe F. Kögl.
Beißwenger, O., siehe J. Meisenheimer.
Bergel, F., und E. Widmann **467**, 76.
Bergmann E., siehe W. Schlenk.
Berl, E., und A. Schmidt **461**, 192.
Bertho, A., siehe H. Wieland.
Binz, A., C. Räth und J. Gante **467**, 11.
Bondy, H. F., siehe H. Staudinger.
Braun, J. v., W. Haensel und F. Zobel **462**, 283.
Braun, J. v., und G. Manz **468**, 258.
Braun, J. v., G. Manz und E. Reinsch **468**, 277.
Braun, J. v., und W. Münch **465**, 52.
Bredereck, H., siehe B. Helferich.
Brunius, E., siehe H. v. Euler.
Butenandt, A. **464**, 253.
Chavan, J. J., siehe H. Wieland.
Cholnoky, L. v., siehe L. Zechmeister.
Coops jr., J., siehe P. E. Verkade.
Daniel, W., siehe W. Strecker.
Dersch, F., siehe K. v. Auwers.
Elöd, E., siehe P. Askenasy.
Engelhardt, I., siehe P. Pfeiffer.
Euler, H. v., und E. Brunius **467**, 201.

Digitized by Google

Euler, H. v., und K. Myrbäck **464**, 56.
Fantl, P., und H. Silbermann **467**, 274.
Fellner, I., siehe H. Pringsheim.
Finken, H., siehe R. Schenck.
Fischer, F. G. **464**, 69.
Fischer, H., und R. Bäumler **468**, 58.
Fischer, H., H. Friedrich, W. Lamatsch und K. Morgenroth **466**, 147.
Fischer, H., H. Grosselfinger und G. Stangler **461**, 221.
Fischer, H., und A. Kirstahler **466**, 178.
Fischer, H., und W. Lamatsch **462**, 240.
Fischer, H., und G. Stangler **462**, 251.
Fischer, H., E. Sturm und H. Friedrich **461**, 244.
Fischer, H., und A. Treibs **466**, 188.
Fischer, H., A. Treibs und H. Helberger **466**, 243.
Fischer, H., und H. Wasenegger **461**, 277.
Fischer, H., und K. Zeile **462**, 210; **468**, 98.
Franke, W., siehe H. Wieland.
Freudenberg, K. **461**, 130.
Friedolsheim, A. v., siehe H. Reihlen.
Friedrich, H., siehe H. Fischer.
Fries, K., H. Koch und H. Stukenbrock **468**, 162.
Fries, K., und G. Ochmke **462**, 1.
Friese, H., siehe K. Hess.
Fromm, E. †, und R. Kapeller-Adler **467**, 240.
Gall, H., siehe W. Manchot.
Gante, J., siehe A. Binz.
Garbsch, P., siehe H. Wieland.
Grosselfinger, H., siehe H. Fischer.
Haensel, W., siehe J. v. Braun.
Hahn, O. **462**, 174.
Helberger, H., siehe H. Fischer.
Helferich, B., und H. Bredereck **465**, 166.
Hengstenberg, J. **467**, 91.
Hess, K., und N. Ljubitsch **466**, 1.
Hess, K., und M. Lüdtke **466**, 18.
Hess, K., M. Lüdtke und H. Rein **466**, 58.
Hess, K., und F. Micheel **466**, 100.
Hess, K., und A. Müller **466**, 94.
Hess, K., C. Trogus und H. Friese **466**, 80.
Huggler, K., siehe F. Zetzsche.
Josephson, K. **464**, 227; **467**, 287.
Kapeller-Adler, R., siehe E. Fromm.
Kauffmann, H. O., siehe J. Meisenheimer.
Kindler, K. **464**, 278.
Kirstahler, A., siehe H. Fischer.
Kobel, M., siehe C. Neuberg.
Koch, H., siehe K. Fries.
Kögl, F. **465**, 243.
Kögl, F., und H. Becker **465**, 211.
Kotake, M. **465**, 1. 11.
Krollpfeiffer, F. **462**, 46.
Kuhn, R., und O. Albrecht **464**, 91; **465**, 282.
Kummer, U. v., siehe J. Meisenheimer.
Lamatsch, W., siehe H. Fischer.
Lemberg, R. **461**, 46.
Leuchs, H. **461**, 27.
Lieser, Th. **464**, 43.
Lindemann, H., und A. Pabst **462**, 24.

Digitized by Google

Lindemann, H., und W. Schultheis **464**, 237.
Link, J., siehe J. Meisenheimer.
Linsert, O., siehe A. Windaus.
Littmann, O., siehe F. Micheel.
Ljubitsch, N., siehe K. Hess.
Lüdtke, M. **466**, 27.
Lüdtke, M., siehe K. Hess.
Maan, C. J., siehe P. E. Verkade.
Mahler, E., siehe J. Meisenheimer.
Manchot, W., und H. Gall **465**, 304.
Manz, G., siehe J. v. Braun.
Mauss, W., siehe A. v. Auwers.
Meisenheimer, J., O. Beißwenger, H. O. Kauffmann, U. v. Kummer und J. Link **468**, 202.
Meisenheimer, J., und E. Mahler **462**, 301.
Micheel, F., siehe K. Hess.
Micheel, F., und O. Littmann **466**, 115.
Micheel, F., u. W. Reich **466**, 73.
Morgenroth, K., siehe H. Fischer.
Müller, A., siehe K. Hess.
Münch, W., siehe J. v. Braun.
Myrbäck, K., siehe H. v. Euler.
Nametkin, S., und Z. Alexandroff **467**, 191.
Náray-Szabó, St. v. **465**, 299.
Neber, P. W., u. A. Uber **467**, 52.
Neuberg, C., und M. Kobel **465**, 272.
Ochwat, P., siehe K. Zahn.
Oehmke, G., siehe K. Fries.
Oswald, W., siehe H. Reihlen.
Pabst, A., siehe H. Lindemann.
Pfeiffer, P. **465**, 20.
Pfeiffer, P., I. Engelhardt und W. Alfuss **467**, 158.
Pfeiffer, P., und R. Wizinger **461**, 132.
Prange, G., siehe C. Räth.
Pringsheim, H., und I. Fellner **462**, 231.
Quitmann, H., siehe R. Anschütz.
Räth, C., siehe A. Binz.
Räth, C., und G. Prange **467**, 1.
Reich, W., siehe F. Micheel.
Reihlen, H., A. v. Friedolsheim und W. Oswald **465**, 72.
Rein, H., siehe K. Hess.
Reindel, F. **466**, 131.
Reinsch, E., siehe J. v. Braun.
Rom, P., siehe L. Zechmeister.
Ruzicka, L., und A. G. van Veen **468**, 133, 143.
Schaum, K. **462**, 194.
Schenck, R., und H. Finken **462**, 158, 267.
Schlenk, W., und E. Bergmann **463**, 1; **464**, 1.
Schmidt, A., siehe E. Berl.
Schneider, W., siehe A. F. Albert.
Schöpf, C. **465**, 97.
Schultheis, W., siehe H. Lindemann.
Schwamberger, E., siehe S. Skraup.
Silbermann, H., siehe P. Fantl.
Skraup, S., und E. Schwamberger **462**, 135.
Small, L. F., siehe H. Wieland.
Söderbäck, E. **465**, 184.
Stangler, G., siehe H. Fischer.
Staudinger, H. **467**, 73.
Staudinger, H., und H. F. Bondy **468**, 1.
Strecker, W., u. W. Daniel **462**, 186.
Stukenbrock, H., siehe K. Fries.
Sturm, E., siehe H. Fischer.
Treibs, A., siehe H. Fischer.
Treibs, A., und E. Wiedemann **466**, 248.

Digitized by Google

Trogus, C., siehe K. Hess.
Uber, A., siehe P. W. Neber.
Veen, A. G. van, siehe L. Ruzicka.
Verkade, P. E., J. Coops jr., C. J. Maan und A. Verkade-Sandbergen **467**, 217.
Verkade-Sandbergen, A., siehe P. E. Verkade.
Wasenegger, H., siehe H. Fischer.
Widmann, E., siehe F. Bergel.
Wiedemann, E., siehe A. Treibs.
Wieland, H., und A. Bertho **467**, 95.
Wieland, H., und W. Franke **464**, 101.
Wieland, H., P. Garbsch und J. J. Chavan **461**, 295.
Wieland, H., und L. F. Small **467**, 17.
Windaus, A., und O. Linsert **465**, 148.
Wizinger, R., siehe P. Pfeiffer.
Zahn, K., und P. Ochwat **462**, 72.
Zechmeister, L., und L. v. Cholnoky **465**, 288.
Zechmeister, L., und P. Rom **468**, 117.
Zeile, K., siehe H. Fischer.
Zetzsche, F., und K. Huggler **461**, 89.
Zobel, F., siehe J. v. Braun.

Digitized by Google